I.

Ueber Isopulegon.

II.

Beiträge zur Kenntnis einiger seltener Mannasorten und verwandter Körper.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde.

Vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

ALFRED EBERT

aus Zürich.

ZÜRICH 1908.

Druck von Bruno Bartelt, Wien XVIII., Theresiengasse 3.

I.

Ueber Isopulegon.

II.

Beiträge zur Kenntnis einiger seltener Mannasorten und verwandter Körper.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde.

Vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

ALFRED EBERT

aus Zürich.

ZÜRICH 1908.

Druck von Bruno Bartelt, Wien XVIII., Theresiengasse 3.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. R. Nietzki.

Basel, den 5. Juni 1908.

Prof. Dr. F. Zschokke,
Dekan.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546418_0115

Der erste Teil vorliegender Arbeit wurde im II. chemischen Laboratorium der Universität Basel, der zweite Teil im pharmazeutisch-chemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern

Herrn **Prof. Dr. H. Rupe** und
Herrn **Prof. Dr. Hartwich**

für die vielfache Unterstützung und Anregung, die sie mir im Laufe der Arbeit stets haben zukommen lassen, meinen besten Dank auszusprechen.

Basel, im April 1908.

I.

Ueber Isopulegon.

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit lehnt sich an eine Reihe von Untersuchungen an, die von Rupe in Gemeinschaft mit Liechtenhan[1]), Emmerich[2]) und Lagemann[3]) teils durchgeführt, teils noch in Bearbeitung begriffen sind.

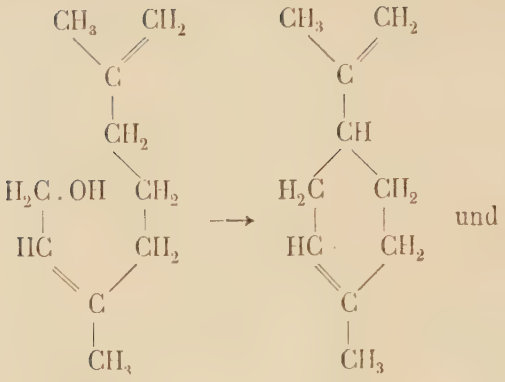
Sie bezweckt die chemische und physikalische Untersuchung der Körper, die durch die Einwirkung von Magnesiumhalogenalkylen auf Terpenketone entstehen.

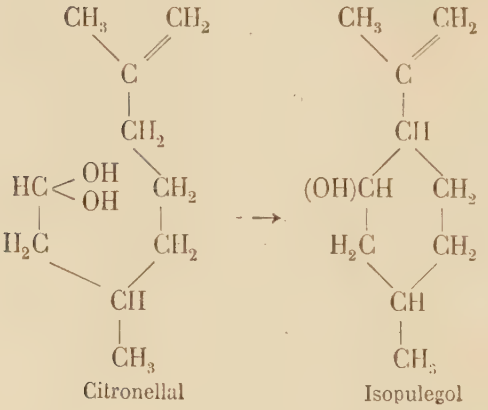
Es gelang 1896 Tiemann und Schmidt[4]) zuerst, das Isopulegon synthetisch über Isopulegol aus Citronellal darzustellen. Citronellal läßt sich unter Wasseranlagerung und -abspaltung umlagern. Man kann es als Anhydrid eines Glykols auffassen, welches die beiden Hydroxylgruppen an ein und demselben Kohlenstoffatom gebunden enthält. Im allgemeinen sind diese Glykole selbst nicht bekannt, sondern nur ihre Derivate, vornehmlich die Alkyläther, die man als Acetale bezeichnet. Solche bildet auch das Citronellal.

Wenn nun auch diese Glykole sich bisher aus den Aldehyden nicht haben darstellen lassen, so ist es doch zweifellos, daß die Aldehyde in vielen Reaktionen als Glykole reagieren. Diese Erscheinung tritt nun beim Citronellal besonders dadurch hervor, daß die eine der beiden Hydroxylgruppen des Glykols befähigt ist, mit einem Wasserstoffatom, das an ein in der ε-Stellung stehendes Kohlenstoffatom gebunden ist, unter Wasserbildung auszutreten, wobei gleichzeitig Ringschluß stattfindet und ein Sechsring entsteht.

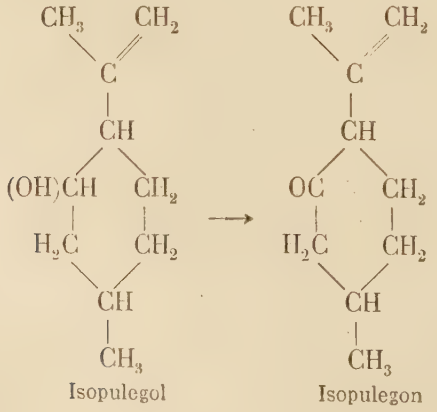
Durch diesen Ringschluß kommt man zur *Isopulegolreihe*. Die Wasseranlagerung und -abspaltung kann sowohl durch anorganische wie organische Säuren und deren Anhydride bewirkt werden. Es muß demnach ebenso, wie die Alkohole, Linalool und Geraniol unter Wasserabspaltung in Terpene übergehen, beim Citronellal ein Alkohol entstehen, dies ist auch tatsächlich der Fall.

[1]) Berl. Ber. 39, 1120.
[2]) Berl. Ber. 41, 1393 und 1750.
[3]) Noch unveröffentlichte Arbeit.
[4]) Berl. Ber. 29, 913.





Aus dem Isopulegol läßt sich nun durch Oxydation das Isopulegon darstellen:



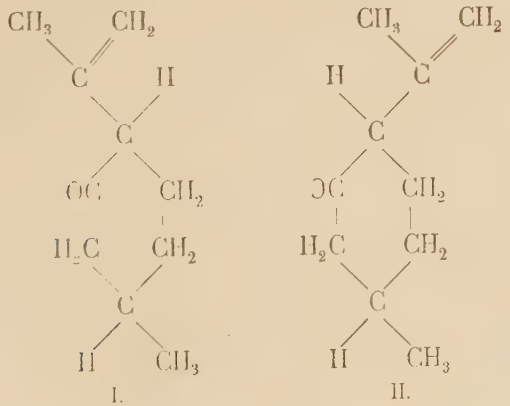
Zu demselben Resultate wie Tiemann und Schmidt gelangten 1897 Barbier und Léser[5]) durch Invertierung des Citronellals mit 5%iger Schwefelsäure, wobei die Genannten noch einige durch Nebenreaktionen enstandene andere Produkte isolierten.

Daß die Isomerisation des Citronellals zu Isopulegol äußerst leicht vor sich geht, bewies 1899 Tiemann[6]), indem er Isopulegol in käuflichem Citronellal nachwies, und im selben Jahre Labbé[7]), als er Citronellal längere Zeit stehen ließ und die Anteile, die nicht mit Bisulfit reagierten, somit nicht mehr aus Citronellal bestanden, rektifizierte.

Endlich gelang es Harries und Roeder[8]), Pulegon in Isopulegon umzuwandeln, indem sie Hydrobrompulegon mit basischem Bleinitrat und Methylalkohol kochten und unverändertes Pulegon mit Aluminiumamalgam reduzierten.

Die Konstitution des Isopulegons ergibt sich aus seiner Synthese aus Citronellal; da es aber zwei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, so war wie beim Menthon, von dem es sich in bezug auf die Struktur ja nur dadurch unterscheidet, daß es statt der Isopropyl- eine Isopropenylgruppe besitzt, zu erwarten, daß es verschiedene Isomerien zeigt. Tiemann und Schmidt, sowie Harries und Roeder (l. c.) gelang es auch, verschieden schmelzende Oxime und Semicarbazone des Isopulegons und daraus zwei isomere: α- und β-Isopulegone, zu isolieren.

In bezug auf Zis-trans-Isomerie haben wir folgende zwei Möglichkeiten:



I. II.

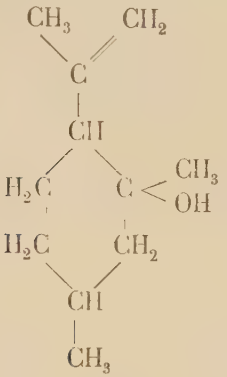
[5]) Compt. rend. 124, 1308.
[6]) Berl. Ber. 32, 825.
[7]) Bull. Soc. chim. III, 21, p. 1023.
[8]) Berl. Ber. 32, 3257.

Harries und Roeder wollen event. dem α-Isopulegon die Formel II zuschreiben, jedoch sind die Bedingungen noch nicht völlig aufgeklärt und die Ansichten über die Konstitutionsformeln von α- und β-Isopulegon gehen vorläufig noch auseinander. Es würde zu weit führen, das Für und Wider hier zu erörtern.

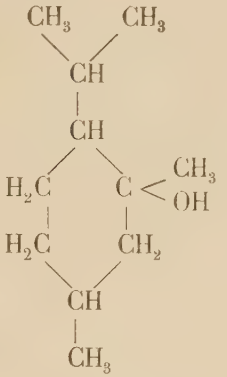
Bei der Oxydation von Isopulegol zu Isopulegon nach der Methode von Tiemann und Schmidt dürfte, wie die physikalischen Eigenschaften zeigen, hauptsächlich das α-Keton entstehen; vergl. die Konstanten im folgenden hiernach.

Theoretischer Teil.

Läßt man auf Isopulegon Methylmagnesiumjodid einwirken, so bekommt man einen tertiären Alkohol, den man mit einem α-Methyl-menthol vergleichen könnte, da er dem Menthol sehr nahe steht.



Methyl-isopulegylalkohol



α-Methyl-menthol

Was die Beständigkeit dieses tertiären Methyl-isopulegylalkohols anbetrifft, steht er in der Mitte zwischen den Alkoholen, die ganz leicht, zum Teil spontan, Wasser abspalten, wie die analogen Körper aus Carvon [9]), aus Pulegon und Carvenon [10]) und denjenigen, die Wasser schwer abspalten, wie die Analoga des Dihydrocarvons [10]), sowie des Thujons [11]).

Bei der Wasserabspaltung war zu erwarten, daß ein Körper entstände, der dem Menthen ähnlich sein mußte.

Die physikalischen Konstanten des Menthens werden in der Literatur äußerst verschieden angegeben, sie schwanken je nach der Darstellungsweise. Ich lasse dieselben im Vergleich mit denjenigen des Wasserabspaltungsproduktes aus dem Methyl-isopulegon — dem Methyl-isopulegen — hier folgen:

Menthen:

Siedepunkt bei 750 mm		= 167—168°
» » 12 mm		= ?
Spez. Gewicht bei 20° . .	d_{20}	= 0·811—0·814
Polarisation im 1 dm-Rohre	α_D^{20}	= ?
Spez. Brechungsvermögen	$[\alpha]_D^{20}$	= + 31·83° bis + 32·77° [12])

[9]) Rupe und Liechtenhan (l. c.).
[10]) Rupe und Emmerich (l. c.).
[11]) Rupe und Lagemann. Inaug.-Dissertation, Basel 1909.
[12]) Tschugaeff, Berl. Ber. 32, 3332 und Berl. Ber. 35, 3470, gelangt nach der Xanthogenatmethode sogar zu Werten von + 113·28° bis 140·77°.

Brechungsindex . . . . n_D^{20} = 1·45209—1·45242
Molekular-Refraktion berechnet für . . . $C_{10}H_{18}F$ = 45·34
Gefunden . . . . . = 45·61

Methyl-isopulegon:

		a. Chlorid	a. Acetyl-Verbindung
Siedepunkt bei 750 mm		= 180—185°	182—184°
» » 12 mm		= 95—97°	
Spez. Gewicht bei 20° . .	d_{20}	= 0·84015	0·8400
Polarisation im 1 dm-Rohre	α_D^{20}	= 24·37°	38·87°
Spez. Brechungsvermögen	$[\alpha]_D^{20}$	= + 29·00°	+ 46·27°
Brechungsindex	n_D^{20}	= 1·47345	1·47240
Molekular-Refraktion berechnet für . . .	$C_{11}H_{18}F_2$	= 49·84	
Gefunden		= 50·175	50·08

Die Wasserabspaltung konnte eventuell auf verschiedenen Wegen erreicht werden:

A. Durch direkte Abspaltung:

1. Zersetzung des Reaktionsproduktes von Isopulegon und Methylmagnesiumjodid mit 25%iger Schwefelsäure. Es entstand fast nur tertiärer Alkohol, Spuren von Kohlenwasserstoff.

2. Zersetzung des Reaktionsproduktes mit 40%iger Schwefelsäure. Gab dasselbe Resultat wie 1.

B. Aus dem tertiären Alkohol:

Durch Behandlung mit Kaliumbisulfat. Ungünstig, vollständige Verschmierung, wahrscheinlich infolge der entstehenden schwefligen und Schwefelsäure.

C. Aus dem Chlorid:

1. Abspaltung von Salzsäure mit Chinolin. Es entstehen hauptsächlich hochsiedende, wahrscheinlich polymerisierte Produkte.

2. Abspaltung von Salzsäure mit Anilin. Neben Polymerisationsprodukten etwa 20% Kohlenwasserstoff.

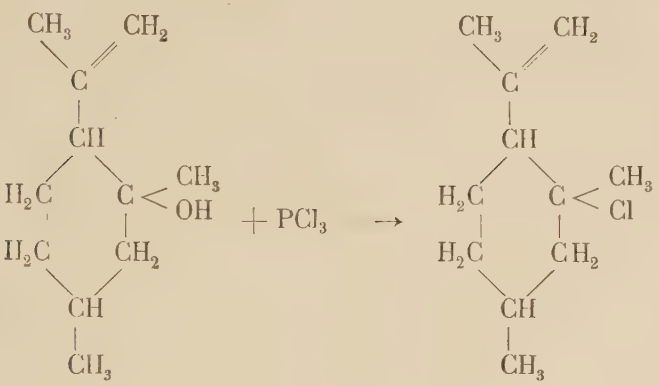
3. Zersetzung des Chlorids mit Pottasche, um Bildung freier Säure zu vermeiden. Relativ gute Ausbeute, geringe Verharzung.

4. Zersetzung des Chlorids mit Kaliumacetat. Gute Ausbeute.

D. Aus der Acetylverbindung:

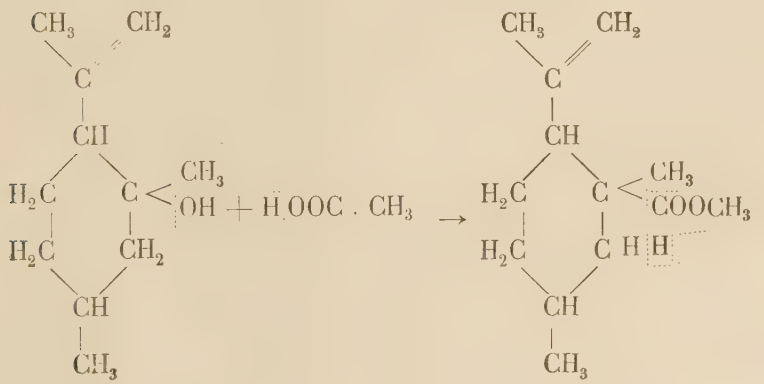
Sehr günstige Resultate, gibt einen optisch reineren Kohlenwasserstoff als die vorhergehenden Methoden.

Zur Darstellung des Methyl-isopulegylchlorids war, wie sich zeigte



nur eine Methode geeignet, indem man Phosphortrichlorid auf den tertiären Alkohol in der Kälte einwirken läßt, alle heftigeren Eingriffe, wie die Anwendung von PCl_5, Erwärmen, wirkten sehr nachteilig auf das Reaktionsprodukt. Ebenso verlangte die Abspaltung der Salzsäure aus dem Chlorid möglichst gelinde Mittel. Chinolin wirkte vollständig verharzend infolge der zu hohen Temperatur, bei der es reagiert. Bessere Resultate lieferten Anilin einerseits, Pottasche anderseits, noch geeigneter zeigte sich Kaliumacetat.

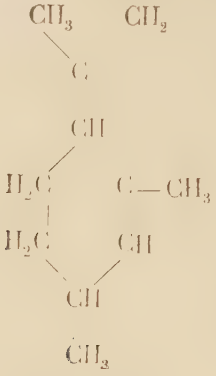
Ich hätte mich mit diesen Befunden begnügt, wenn mir nicht ein günstiger Umstand gezeigt hätte, daß auf eine andere Weise ein in physikalischer Beziehung noch reinerer Kohlenwasserstoff erhalten werden konnte, u. zw. über die Acetylverbindung.



Methyl-isopulegylalkohol

Acetylderivat

Das Acetylderivat spaltet Essigsäure ab und indem eine doppelte Bindung stattfindet, entsteht der Kohlenwasserstoff:

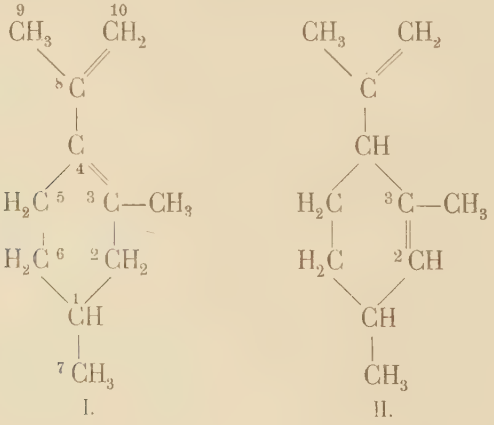


Methyl-isopulegen.

Es war unmöglich, das durch Kochen des tertiären Alkohols mit Essigsäureanhydrid gewonnene rohe Acetylderivat durch Destillation zu reinigen, weil dabei, auch unter vermindertem Druck, stets etwas Kohlenwasserstoff entstand, wobei gleichzeitig Essigsäure abgespalten wurde.

Dies gab einen Fingerzeig zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs, indem er durch langsames, wiederholtes Destillieren unter gewöhnlichem Druck rein dargestellt werden konnte. Er war vor allen Dingen optisch viel reiner, als der nach der Chloridmethode dargestellte, wie die Untersuchung bewies. Daß dabei nicht etwa eine höher molekulare Verbindung vorlag, ergab die gute Uebereinstimmung der Siedepunkte der nach beiden Methoden dargestellten Kohlenwasserstoffe.

Bezüglich der Konstitution sind zwei verschiedene Formeln möglich, einmal mit Doppelbindung 3 – 4, wodurch eine konjugierte Doppelbindung 3 = 4 — 8 = 10 entsteht; dann aber zweitens mit der Doppelbindung 2—3.



I. II.

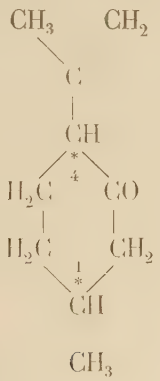
Eine Entscheidung über die Formel läßt sich auf physikalischem Wege herbeiführen, denn die umfassenden Arbeiten von Brühl[13]) haben gezeigt, daß die Systeme mit konjugierter Doppelbindung fast ausnahmslos eine bedeutende Verstärkung des Brechungsvermögens haben und der Betrag des Inkrements eine ganze Einheit, eventuell sogar mehr, beträgt. Da aber bei meinen Untersuchungen die Molekularrefraktion fast genau, innerhalb der Fehlergrenzen, auf die berechnete stimmt,

M.-R. berechnet für $C_{11}H_{18}F_2$	= 49·84
gefunden	50·08
Differenz	0·24

so ist anzunehmen, daß die Doppelbindung nicht bei 3—4 liegt, somit keine konjugierte Doppelbindung entstehen kann. Sie muß sich demnach, wie in den meisten analogen Fällen bei 2—3 befinden, somit entspricht das Methyl-isopulegen der Formel II.

Dieselben Verhältnisse haben die Untersuchungen der betreffenden Kohlenwasserstoffe aus Dihydrocarvon, Carvon und Pulegon gezeigt, auch diese besitzen keine konjugierten Doppelbindungen.

Würde der Kohlenwasserstoff der Formel I entsprechen, so würde von den zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen 1 und 4 in Isopulegon das an 4 verschwinden.

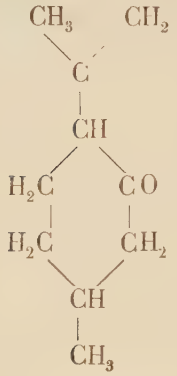


Nimmt man jedoch Formel II an, so bleiben beide asymmetrischen Kohlenstoffatome bestehen. Durch die Doppelbindung 2—3 wird außerdem das optische Drehungsvermögen erhöht, da die Doppelbindung auf die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome verstärkend wirkt. Da nun der Kohlenwasserstoff im Vergleich zum tertiären Alkohol wie zum Isopulegon eine bedeutend stärkere optische Drehung besitzt, spricht auch dies für Formel II.

[13]) Berl. Ber. 40, 878, 1153.

Praktischer Teil.

Isopulegon $C_{10}H_{16}O$.



Das Ausgangsmaterial wurde nach der Methode von Tiemann und Schmidt[14]) dargestellt.

150 g Citronellal werden mit 100 g Essigsäureanhydrid 20 Stunden im Oelbad auf 160 bis 180° erhitzt, dann der entstandene Ester des Isopulegols mit alkoholischem Kali (150 g KOH : 500 g Alkohol) verseift, indem man nach und nach das alkoholische Kali einträgt, da die Verseifung äußerst energisch vor sich geht. Dieselbe wird zu Ende geführt durch 15 Minuten langes Kochen über direkter Flamme. Bei dieser Verseifung wird zugleich noch vorhandenes Citronellal verharzt.

Das entstandene Isopulegol wird nun mit Wasserdampf abgeblasen, in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Es wurden so ca. 73 bis 75% des angewandten Citronellals als Isopulegol gewonnen.

Nach dem Verjagen des Aethers, unter vermindertem Druck destilliert, siedet das Roh-Isopulegol der Hauptsache nach bei 90 bis 94° bei 12 mm Druck. Ausbeute 66% des angewandten Citronellals.

Das Isopulegol wird nun mit Kaliumbichromat-Schwefelsäure oxydiert, u. zw. nimmt man vorteilhaft die Oxydation nur mit kleinen Mengen vor, da in größerem Maßstabe zu leicht eine weitgehende Verharzung stattfindet. (Tiemann und Schmidt verwendeten bei der Oxydation jeweilen 100 g Isopulegol und die entsprechenden Mengen der übrigen Agenzien, ich fand jedoch, daß dabei die Emulsionierung

[14]) Berl. Ber. 30, 22.

nicht so gut vonstatten geht und infolgedessen eine stärkere Verharzung eintrat, als wenn man nur mit je 20 g Isopulegol arbeitet. Ebenso zeigte es sich als günstiger, wenn man die Oxydation durch Schütteln des Kolbens von Hand vor sich gehen läßt, als mit mechanischen Rührwerken, da selbst die Wittschen Rührer keine innige Vermischung von Oel und Wasser zustande brachten.)

20 g Isopulegol werden in einem geräumigen Kolben mit 200 g Wasser emulsioniert. In diese Emulsion wird nun eine Lösung von 30 g Kaliumbichromat und 40 g konzentrierter Schwefelsäure in 120 g Wasser allmählich, unter dauerndem Schütteln, eingetragen. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich lebhaft bis auf ca. 70°. Nach einviertelstündigem Schütteln ist die rote Farbe des Kaliumbichromates verschwunden, die Lösung sieht dunkelgrün aus. Nun wird sofort das entstandene Isopulegon in lebhaftem Dampfstrom abdestilliert. Im Kolben bleibt eine geringe Menge dunkelgefärbtes Harz zurück.

Nach dem Ausäthern der Destillationswässer, Verjagen des Aethers, erhält man 18 g Roh-Isopulegon, entsprechend 65% des angewandten Isopulegols.

Das so aus mehreren Portionen Isopulegol erhaltene Roh-Isopulegon wurde nun vereinigt der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Die Hauptmenge ging bei 90° konstant unter 12 mm Druck über, es wurde somit der Siedepunkt des Isopulegons identisch mit dem von Tiemann und Schmidt (l. c.) angegebenen gefunden.

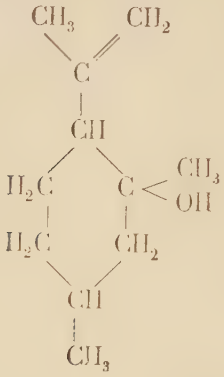
Ich bestimmte ferner noch die übrigen physikalischen Konstanten, die nach der Herkunft des angewandten Citronellals variieren können und bringe sie hier in Vergleich mit den von Tiemann und Schmidt angegebenen.

		Ebert	Tiemann und Schmidt
Siedepunkt bei 12 mm Druck		90°	90°
Dichte	d_{20} =	0·9276	0·9192
Polarisation	α_D^{20} =	+11·05°	+10·15°
Spez. Brechungsvermögen	$[\alpha]_D^{20}$ =	+11·91°	—
Brechungsindex	n_D =	1·46966	1·4690
Molekularrefraktion berechnet für		$C_{10}H_{16}O$ =	45·82
» gefunden		45·71	45·98

Zur weiteren Kontrolle wurden noch das Oxim und das Semicarbazon hergestellt:

	Ebert	Tiemann u. Schmidt
Schmelzpunkt des Oxims	121°	120/1°
» » Semicarbazons	176/7°	173/4°

Methylisopulegylalkohol $C_{11}H_{20}O$.



3-Methyl-isopulegylalkohol.

Das, wie eben beschrieben, dargestellte Isopulegon wurde nun der Einwirkung der Grignardschen Reaktion unterworfen. Ich benützte hiezu untenstehend abgebildeten Apparat (Fig. 1), der gegenüber den gewöhnlichen Grig-

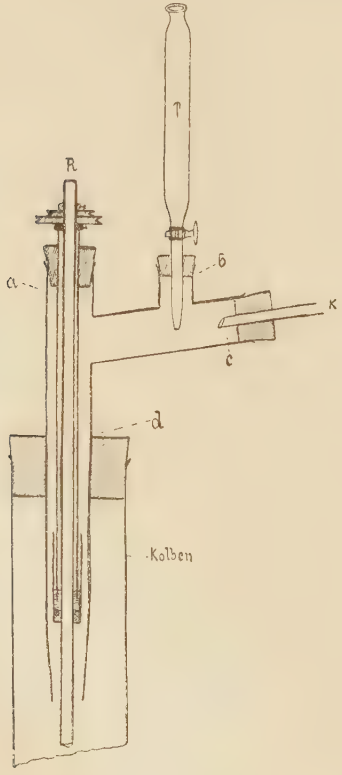


Fig. 1.

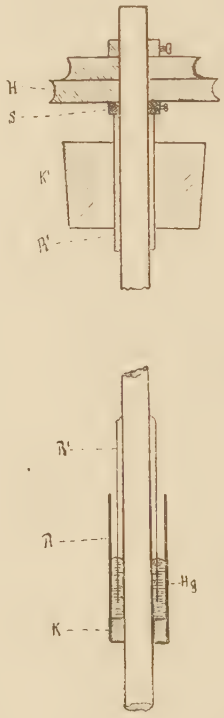


Fig. 2.

nardschen Kolben mit seitlicher, doppelter Tubulatur den Vorteil bietet, daß er weniger zerbrechlich, leichter zu reinigen und zu trocknen ist und endlich auf jeden beliebig großen Steh- oder Rundkolben aufgesetzt werden kann.

Figur 1 zeigt den Aufsatz im Schnitt. Durch den Tubus a führt der Rührer R mit Quecksilberabschluß. Vermittels des auf b aufgesetzten Tropftrichters T läßt man zuerst das Jodmethyl, später das Keton zufließen, bei c tritt die Mündung des Kühlers K ein. Der ganze Aufsatz sitzt bei d im Kolbenhals und wird durch ein Stativ gehalten. Es ist vorteilhaft, den Rührer oben noch durch ein mit einer Klammer am Stativ befestigtes Stückchen Glasrohr, in dem er knapp läuft, zu führen. Es wird dadurch ein Schleudern des Rührers vermieden.

Fig. 2 zeigt die näheren Details des Rührers. Das mit Quecksilber etwa zu $^1/_3$ gefüllte Rohr R ist mit dem Korkstopfen K am Rührer befestigt und läuft mit diesem, während das Rohr R' oben im Stopfen K' seinen Halt hat und unten durch Eintauchen in das Quecksilber den luftdichten Abschluß bedingt.

Der Rührer R endlich dreht sich mit dem metallenen Stellring S auf R'. Um ein Zerbrechen des Rührers durch die Schraube des Stellringes zu vermeiden, legt man zweckmäßig ein Stückchen Gummischlauch ein.

Der Antrieb geschieht von einer Turbine aus durch die hölzerne Schnurrolle H.

Der Kolben wurde jeweilen mit 250 g absolutem Aether und 22 g Magnesiumspänen beschickt und zur Einleitung der nachfolgenden Reaktion einige Körnchen Jod hinzugefügt.[15]) Nun läßt man unter kräftigem Rühren 110 g Jodmethyl eintropfen. Der bald stürmisch eintretenden Reaktion begegnet man durch Eintauchen des Kolbens in Eiswasser. Ist die Reaktion beendet, läßt man ein paar Stunden (am besten über Nacht) stehen und tropft nun unter Eiskühlung langsam 100 g Isopulegon ein. Die Einwirkung ist sehr energisch, jeder Tropfen Isopulegon zischt beim Eintreten in die ätherische Methylmagnesiumjodidlösung lebhaft auf. Bei etwas schnellem Eintragen kommt der Aether trotz der Kühlung zum Sieden. Nach abermaligem Stehenlassen über Nacht wird das Reaktionsprodukt unter Eiskühlung mit gesättigter Chlorammoniumlösung zersetzt. Die durch Jod gelb gefärbte ätherische Lösung wird abgeschieden, mit Alkali bis zur Entfärbung gewaschen, mit Wasser ausgesüßt, getrocknet und der Aether abdestilliert. Das zurückbleibende Oel, im Gewichte von 85 g, ist schwach gelblich gefärbt, von angenehm aromatischem, an Isopulegon erinnerndem Geruch.

---

[15]) Absolute Trockenheit ist Grundbedingung zum Gelingen der Grignardschen Reaktion, d. h. Quecksilberabschluß am Rührer und Chlorcalciumrohr auf dem Kühler.

Zur Trennung von etwa unverändert gebliebenem Isopulegon wurde das Oel mit salzsaurem Hydroxylamin behandelt; unter der Annahme, daß etwa ein Fünftel des Gewichtes an Isopulegon vorhanden sein könnte, wurden auf 100 g Oel je 20 g salzsaures Hydroxylamin und Natriumbikarbonat hinzugefügt und etwa zwei Stunden lang am Rückflußkühler in alkoholischer Lösung gekocht. Nach dem Vertreiben des Alkohols wurde das zurückbleibende Oel wiederholt der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Bei der erstmaligen Destillation blieb dann jeweilen im Kolben neben etwas Harz eine geringe Menge Isopulegonoxim zurück, das in den Kolbenhals hinaufsublimierte und durch seinen Schmelzpunkt identifiziert werden konnte.

Die Destillation unter vermindertem Druck lieferte:

1. einen ganz geringen Vorlauf 90 bis 93° bei 12 mm Druck;
2. die Hauptmenge 93 bis 94° bei 12 mm Druck;
3. einen Nachlauf über 94° bei 12 mm Druck.

Aus den von mehreren Portionen vereinigten Vor- und Nachläufen konnte nach abermaliger Behandlung mit salzsaurem Hydroxylamin wiederum der größte Teil bei der konstanten Temperatur von 93 bis 94° bei 12 mm Druck übergetrieben werden.

Der derartig gewonnene Körper lieferte folgende Ergebnisse:

1. Analyse:

I. 0·2245 g Substanz ergaben 0·6442 g CO_2 und 0·2461 g H_2O
II. 0·1898 g » » 0·5448 g CO_2 » 0·2104 g H_2O

Auf $C_{11}H_{20}O$ berechnet: C = 78·52% H = 12·26%.
Gefunden: I . . . . 78·26 12·28
II. . . . . 78·28 12·24

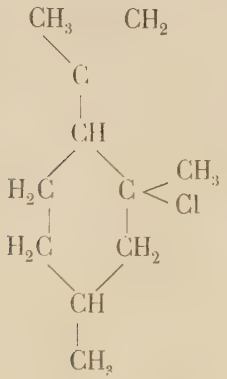
Der Körper konnte somit als ein methylierter Isopulegylalkohol aufgefaßt werden.

2. Physikalische Eigenschaften:

Siedepunkt bei 12 mm . . . . . = 93 bis 94°
Spez. Gewicht bei 20° . . . . . d_{20} = 0·91085
Polarisation im 1 dm-Rohr . . . . . α_D^{20} = 17·43°
Spezifisches Brechungsvermögen . . . $[\alpha]_D^{20}$ = 19·54°
Brechungsindex . . . . . n_D^{20} = 1·46992
Molekularrefraktion für einen Alkohol . $C_{11}H_{20}OF$
Berechnet . . . . . M.-R. = 50·75
Gefunden . . . . . M.-R. = 51·50

Der Methylisopulegylalkohol ist eine schwach-gelblich gefärbte, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von angenehm geraniolähnlichem Geruch.

Methylisopulegylchlorid. $C_{11}H_{19}Cl$.



3-Methyl-3 chlor-$\Delta^{8(9)}$-menthen.

Um vom Methylisopulegylalkohol zu dem später zu beschreibenden Kohlenwasserstoff zu gelangen, versuchte ich verschiedene Wege, so auch die Einführung von Chlor, an Stelle der Hydroxylgruppe und die nachherige Abspaltung von Salzsäure.

1. Methode: *Chlorierung mit Phosphorpentachlorid.*

10 g des tertiären Alkohols wurden in Petroläther vom Siedepunkt 30 bis 50° gelöst und langsam in eine Suspension von 15 g Phosphorpentachlorid in Petroläther eingetragen. Die Reaktion wurde durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad eingeleitet und ging dann allein zu Ende. Nachdem die Salzsäureentwicklung aufgehört hatte, wurde das Reaktionsprodukt in Eiswasser gegossen, mehrmals damit gewaschen und endlich mit Sodalösung neutralisiert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Petroläthers blieb ein gelbes, an der Luft rauchendes Oel zurück, im Gewichte von 12 g. Es gab bei der Destillation unter vermindertem Druck einen stark phosphoroxychloridhaltigen Vorlauf, die Hauptfraktion vom Siedepunkt 90 bis 100° (12 mm) wog nur noch 5 g. Im Kolben blieb ein unangenehm riechendes Harz zurück.

Die unter 12 mm Druck von 90 bis 100° siedenden Fraktionen mehrerer Operationen wurden nun vereinigt und einer erneuten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen.

Es gelang so eine Trennung in drei Fraktionen herbeizuführen:

1. Vorlauf 90 bis 93° unter 12 mm Druck.
2. Mittellauf 93 bis 95° » » »
3. Nachlauf über 95° » »

Der bei 93 bis 95° siedende Mittellauf umfaßte die Hauptmenge des Destillates und veränderte bei erneuter Destillation seinen Siedepunkt nicht mehr, durfte demnach als das erwartete Chlorid angesehen werden.

Der Vorlauf (1.) war noch oxychloridhaltig, wie der Geruch erkennen ließ; es ließ sich durch mehrmalige fraktionierte Destillation daraus unangegriffener tertiärer Alkohol zurückgewinnen.

Der Nachlauf (3.), quantitativ die geringste Fraktion, dürfte Polymerisationsprodukte des Chlorides darstellen. Er wurde nicht weiter untersucht.

Die *Halogenbestimmung* des Chlorids lieferte folgende Werte:

I. 0·2003 g Substanz ergaben 0·1545 g AgCl
II. 0·2084 g » » 0·1612 g »
auf $C_{11}H_{19}Cl$ berechnet: Cl = 19·01%
Gefunden: I. . . . . 19·07
» II. . . . . 19·12

Die Methode ließ ersehen, daß der tertiäre Alkohol gegenüber Phosphorpentachlorid nicht widerstandsfähig ist, sondern daß ein großer Teil unter Harzbildung vernichtet wird, deshalb griff ich zu einem weniger energischen Chlorierungsmittel, dem Phosphortrichlorid.

2. Methode: *Chlorierung mit Phosphortrichlorid.*

1. Versuch.

10 g tertiärer Alkohol wurden mit 3 g Phosphortrichlorid auf dem Wasserbade am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Reaktion erwärmt. Aus dem entstandenen Produkt, das ein dunkelbraunes, dickes Oel darstellte, ließ sich schon ersehen, daß die Einwirkung des Trichlorids ohne Lösungsmittel zu heftig war. In Aether aufgenommen, gewaschen, neutralisiert und getrocknet, konnten nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei der nachfolgenden Destillation unter vermindertem Druck auch nur noch 4 g Rohchlorid erhalten werden, die ein genaues Durchfraktionieren nicht gestatteten.

Ich modifizierte daher den Versuch folgendermaßen:

2. Versuch.

10 g tertiärer Alkohol wurden in 20 g absolutem Aether gelöst und mit 3 g Phosphortrichlorid abermals auf dem Wasserbade bis zur beendigten Reaktion erwärmt, dann ausgewaschen, neutralisiert und getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels bot sich dasselbe Bild, wie beim 1. Versuch, es hatte sich wiederum ein schmieriges Produkt gebildet, das nahezu keine Ausbeute an Chlorid lieferte.

Demnach war anzunehmen, daß die Chlorierung nur bei gewöhnlicher Temperatur und längerer Zeitdauer erfolgreich sein konnte. Weitere Versuche bestätigten diese Annahme.

3. Versuch.

25 g tertiärer Alkohol in 30 g absolutem Aether gelöst wurden mit 10 g Phosphortrichlorid versetzt und über Nacht unter Wasserkühlung stehen gelassen.

In dieser Zeit hatte sich am Boden des Kolbens phosphorige Säure als Gallerte abgeschieden, die überstehende ätherische Lösung des Chlorids war nur schwach gelblich gefärbt. Da keine Salzsäureentwicklung mehr wahrnehmbar war, konnte ich annehmen, daß die Reaktion beendigt sei. Ausgewaschen, neutralisiert und getrocknet, erhielt ich nach Entfernung des Lösungsmittels eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit im Gewichte von 22 g.

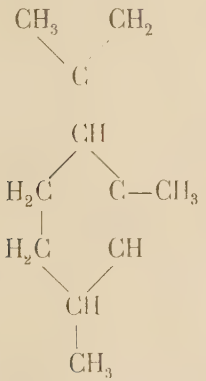
Dieselbe lieferte nach der Destillation unter vermindertem Druck 20 g Reinchlorid vom Siedepunkte 92 bis 93° bei 10 mm Druck. Die Ausbeute an Chlorid betrug somit 80% des angewandten tertiären Alkohols. Dasselbe Resultat wurde mit größeren Mengen auf dem gleichen Wege erhalten. Die Ausbeute schwankte jedesmal zwischen 75 bis 80%.

Das Methylisopulegylchlorid ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem angenehmem Geruch. Es scheint, dem Lichte ausgesetzt, sehr unbeständig zu sein, denn schon nach einigen Tagen steigt der Siedepunkt um 20 bis 30°, bei längerem Stehen wird es dickflüssig, gelbgefärbt und riecht sauer.

Siedepunkt des Chlorids:

bei 10 mm Druck = 92 bis 93°
» 12 mm » = 93 bis 95°.

Methylisopulegen. $C_{11}H_{18}$.



3-Methyl-$\Delta^{2\cdot8\,(9)}$-menthadien.

Wie schon im I. Teil erwähnt, hatten analoge Arbeiten gezeigt, daß sich aus dem Grignardschen Reaktionsprodukt durch Zerlegung mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration direkt der betreffende Kohlenwasserstoff isolieren läßt.

Es war naheliegend, daß diese Methode sich auch auf die Gewinnung des Methylisopulegens anwenden ließe. Die Versuche haben jedoch die Unhaltbarkeit dieser Annahme ergeben.

1. Methode: *Darstellung des Kohlenwasserstoffes direkt aus dem Grignardschen Reaktionsprodukt.*

1. Versuch.

Nach der beim tertiären Alkohol angegebenen Methode wurde das Grignardsche Reaktionsprodukt hergestellt, nun aber zur Zersetzung statt Chlorammoniumlösung *25%ige Schwefelsäure* angewendet. Die Zersetzung war noch lebhafter als mit Chlorammoniumlösung, so daß trotzdem die Schwefelsäure eisgekühlt eingetragen wurde und der Kolben in einer Eis-Kochsalzkältemischung stand, dennoch der Aether jeweilen zum Sieden kam.

Nach beendigter Reaktion wurde die ätherische Lösung von der wässerigen getrennt, mit verdünntem Alkali und Bisulfitlösung entfärbt und mit verdünnter Sodalösung die Säure völlig abgestumpft. Nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers folgte die Destillation unter vermindertem Druck, die jedoch insofern ungünstige Resultate lieferte, als keine einigermaßen konstante Temperatur zu erzielen war. Das gesamte Reaktionsprodukt destillierte von 120 bis 140° bei 12 mm Druck über. Dieselben Zahlen erhielt ich bei erneuter Destillation. Es war daher anzunehmen, daß nicht ein einheitlicher Körper entstanden war, sondern bei der Zersetzung mit Schwefelsäure sich neben Kohlenwasserstoff noch tertiärer Alkohol gebildet hatte. Um den letzteren zu entfernen, kochte ich das Oel wiederholt mit metallischem Natrium im Oelbad. Es bildete sich denn auch eine erhebliche Menge eines gelbbraunen, festen Alkoholates, von dem die unangegriffene Substanz abdestilliert werden konnte. Endlich verblieb eine geringe Menge Oel, die den Angriffen des Natriums zu widerstehen schien, diese wurde abermals unter vermindertem Druck destilliert und ging bei 105 bis 115° unter 12 mm Druck über. Abermals mit Natrium behandelt, ließ sich auch hier noch Alkoholat gewinnen, so daß die zurückbleibende Menge Flüssigkeit eine äußerst geringe und im Vergleiche zum angewandten Isopulegon ungenügende war.

Die vereinigten Alkoholate lieferten nach der Zersetzung reinen tertiären Alkohol. Ein

2. Versuch

mit *40%iger Schwefelsäure* gab dasselbe wenig befriedigende Resultat.

2. Methode: *Darstellung des Kohlenwasserstoffes aus dem tertiären Alkohol.*

Eine vielfach mit Erfolg angewendete Methode zur Darstellung des Kohlenwasserstoffes geht vom tertiären Alkohol aus, der, mit geschmolzenem *Kaliumbisulfat* gekocht, direkt das gewünschte Endprodukt liefern soll.

Man kann dabei den Umweg über das Chlorid vermeiden. Auch dieser Versuch war zur Gewinnung des Methylisopulegens nicht anwendbar.

Ausführung: 15 g Methylisopulegylalkohol wurden mit 45 g geschmolzenem, pulverisiertem Kaliumbisulfat zwei bis drei Stunden bei aufgesetztem Steigrohr im Oelbad in gelindem Sieden erhalten; dabei findet allerdings eine Spaltung des Alkohols statt, kenntlich an den sich im Steigrohr kondensierenden Wassertropfen, die mit Zischen in das heiße, ölige Produkt hinunterfallen und dann vom Bisulfat aufgenommen werden. Gegen Ende der genannten Zeit hörte diese Wasserabspaltung auf; nun versuchte ich, das entstandene Produkt unter vermindertem Druck abzudestillieren, das Resultat war jedoch negativ, indem der gesamte Kolbeninhalt zu einer dicken, unansehnlichen Schmiere zusammengelaufen war, aus der sich nur ein paar Tropfen eines unangenehm riechenden, dickflüssigen Destillates herausbekommen ließen.

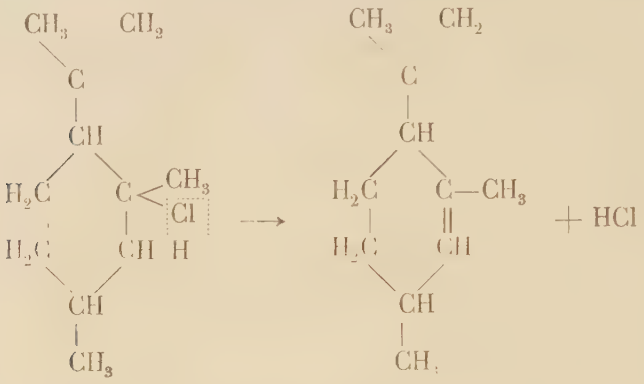
Jedenfalls waren der Alkohol, sowie gebildeter Kohlenwasserstoff durch die aus dem Bisulfat entstandene schweflige und Schwefelsäure polymerisiert und verharzt worden.

Wenig besser waren die Reaktionsbedingungen, als ich eine neue Portion nur eine Stunde lang erhitzte. Der Kolbeninhalt, der wiederum stark nach schwefliger Säure roch, wurde nun mit Wasser aufgenommen und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb eine geringe Menge Oel, die, im Vakuum destilliert, ein Gemisch von tertiärem Alkohol und Kohlenwasserstoff ergab, aus dem etwas Kohlenwasserstoff durch Kochen über Natrium gewonnen wurde. Auch diesmal war die Hauptmenge im Verlauf der Reaktion zerstört, wie die reichlichen Harzrückstände erkennen ließen. Nach diesen vergeblichen Versuchen ging ich zu einer dritten Methode zur Gewinnung des Kohlenwasserstoffes über.

3. Methode: *Darstellung des Kohlenwasserstoffes aus dem Chlorid.*

Wie schon erwähnt, sollte das Methylisopulegylchlorid nur eine Uebergangsstufe vom tertiären Alkohol zum Kohlen-

wasserstoff bilden, indem durch Abspaltung von Salzsäure aus dem Chlorid der Kohlenwasserstoff entstehen mußte:



1. Versuch:

Das Chlorid wurde vermittels eines langen Tropftrichters in bis nahe zu seinem Siedepunkt erhitztes *Chinolin* eingetragen, wodurch die Salzsäureabspaltung bewirkt werden sollte. Der Erfolg war jedoch gering, da der größte Teil des Chlorids im Chinolin blieb, wahrscheinlich verharzte der Kohlenwasserstoff und nur eine geringe Menge Substanz destillierte über. Diese wurde mit schwefelsaurem Wasser gewaschen, um mitgerissenes Chinolin zu entfernen, dann getrocknet und über Natrium gekocht. Bei der Destillation unter vermindertem Druck ging das Produkt fast konstant bei 97 bis 100° unter 12 mm Druck über. Der Versuch wurde jedoch nicht weiter verfolgt, da auch hier die Ausbeute zu gering war. Allem Anschein nach scheiterte die Reaktion an der zu hohen Temperatur des Chinolins.

Ich benutzte daher statt Chinolin in der Folge ein salzsäureabspaltendes Mittel von niedererem Siedepunkte, u. zw.:

2. Versuch:

Anilin. Die Versuchsanordnung blieb dieselbe wie bei 1. Es gelang auch auf diesem Wege, etwa 20% des angewandten Chlorids als Kohlenwasserstoff aus dem Anilin herauszudestillieren. Der Siedepunkt des gewonnenen, über Natrium gereinigten Produktes bewegte sich zwischen 95 und 100° bei 12 mm Druck.

3. Versuch:

Um bei der Salzsäureabspaltung die Bildung freier Säure zu vermeiden, die sich bei dem Versuche zur Gewinnung des Kohlenwasserstoffes aus dem tertiären Alkohol mit Bisulfat als schädlich erwiesen hatte, wendete ich zu diesem erneuten Versuch *Kaliumkarbonat* an.

20 g Chlorid wurden in 40 g Alkohol gelöst und mit 30 g geglühtem Kaliumkarbonat drei Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, dann in Wasser gegossen und ausgeäthert.

Das nach dem Abdestillieren des Aethers gewonnene Oel im Gewichte von 19·3 g hatte einen sehr hohen Siedepunkt, 145 bis 155° bei 12 mm Druck. Es konnte jedoch daraus durch wiederholte Destillation unter vermindertem Druck und Rektifikation über metallischem Natrium eine konstant siedende Reinfraktion von 95 bis 97° bei 12 mm Druck erhalten werden.

Dieselbe hatte ein Gewicht von 9·3 g. Im Kolben blieb ein dunkelgefärbtes Harz zurück.

4. Versuch:

Noch bessere Resultate lieferte die Behandlung des Chlorids mit *Kaliumacetat.*

15 g getrocknetes, gepulvertes Kaliumacetat wurden in der zur Lösung nötigen Menge Alkohol in der Wärme gelöst, 10 g Chlorid hinzugefügt und drei Stunden am Rückflußkühler in schwachem Sieden erhalten. In Kürze trübte sich die anfangs klare Lösung und es schied sich Kaliumchlorid aus, dessen Menge sich zusehends vermehrte. Nach Verlauf der anberaumten Zeit wurde das gesamte Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, wiederholt ausgeäthert und über Chlorcalcium getrocknet. Die vereinigten ätherischen Auszüge gaben nach Entfernung des Lösungsmittels ein Oel, das nach dem Kochen mit Natrium (dasselbe wurde wenig angegriffen) eine Reinfraktion von 95 bis 97° bei 12 mm Druck im Gewichte von 8 g gewinnen ließ. Diese gute Ausbeute zeigt, daß die freiwerdende Essigsäure keine nachteiligen Folgen auf die Reaktion hat, während Mineralsäuren, wie schon gesagt, zerstörend wirken.

Analyse:

I. 0·1118 g Substanz ergaben 0·3580 g CO_2 und 0·1220 g H_2O
II. 0·1816 g » » 0·5836 g CO_2 » 0·1997 g H_2O
III. 0·1956 g » » 0·6291 g CO_2 » 0·2129 g H_2O

Auf Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$ berechnet:

	C = 87·88%	H = 12·12%
Gefunden: I.	87·33	12·24
II.	87·65	12·33
III.	87·72	12·20

Die Substanz verbrannte sehr schwer, trotz ihrer leichten Flüchtigkeit, daher ergab I die niedrigen Werte.

Erst als das Kügelchen mit der abgewogenen Substanz zertrümmert und feines Kupferoxyd nachgefüllt wurde, konnten die Resultate von II und III erhalten werden.

Die *Konstanten* für das *Methyl-isopulegen* legte ich wie folgt fest:

Siedepunkt unter 12 mm Druck . . . . = 95–97°
Spezifisches Gewicht bei 20° . . . d_{20} = 0·84015
Polarisation im 1 dm-Rohr . . . . α_D^{20} = 24·37°
Spezifisches Brechungsvermögen . . $[\alpha]_D^{20}$ = + 29·00°
Brechungsindex . . . . . n_D^{20} = 1·47345
Molekularrefraktion für einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}F_2$.

M. R. berechnet . . . 49·84
M. R. gefunden . . . . 50·175

Es war auffallend, daß der Siedepunkt des Methyl-isopulegens bei vermindertem Druck so außerordentlich hoch und sogar über demjenigen des zugehörigen Methyl-isopulegyl-alkoholes lag, während anderseits bei gewöhnlichem Druck eine gewisse Uebereinstimmung mit den Siedepunkten der homologen Kohlenwasserstoffe zu konstatieren war, bei denen allerdings der Siedepunkt erheblich unter demjenigen des zugehörigen tertiären Alkoholes zu liegen pflegt, so daß im Durchschnitt eine Differenz von rund 40° entsteht.

Methyl-isopulegylalkohol Siedepunkt bei
12 mm Druck . . . . . = 93—94°
Methyl-isopulegen . . . . . = 95—97°
Methyl-isopulegylalkohol Siedepunkt bei
750 mm Druck . . . . . = ca. 173—174°
Methyl-isopulegen . . . . . = 180—185°
Differenz . . . . = ca. 10°.
Dihydrocarveol Siedepkt. bei 750 mm Druck = 218—220°
Dihydrocarven . . . . . = 179—182°
Differenz . . . . = ca. 38°
Menthol . . . . . = 211·5°
Menthen . . . . . = 167—168°
Differenz . . . . = ca. 44°
Fenchylalkohol . . . . . = 201°
Fenchen . . . . . = 158—160°
Differenz . . . . = ca. 42°
Methylfenchylalkohol . . . . . = 215—216°
Methylfenchen . . . . . = 170—172°
Differenz . . . . = ca. 44°

Diese Erscheinung konnte dahin gedeutet werden, daß der Kohlenwasserstoff in der Kälte, bzw. beim Destillieren unter vermindertem Druck zum Teil polymerisiert, beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck aber monomolekular ist. Eine Aufklärung hierüber ließ sich jedoch nicht erbringen da bei den Versuchen der Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in beiden Fällen nur Zahlen resultierten, die auf eine monomolekulare Verbindung hindeuteten

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung:

a) für Kohlenwasserstoff unter vermindertem Druck destilliert:

berechnet nach der Formel: $M = K \cdot \frac{S}{\triangle \cdot L}$

Konstante für Benzol . . . $K = 5000$

Angewandte Substanzmenge $S = 0{\cdot}1508\,g$
Menge des Lösungsmittels . $L = 7{\cdot}87\,g$ Benzol
Gefrierpunktserniedrigung . $\triangle = 0{\cdot}6675^0$
I. Stand des Thermometers $= 2{\cdot}1200^0$
II. » » » $= 1{\cdot}4525^0$
$\triangle = 0{\cdot}6675^0$

Gefundenes Molekulargewicht . . . . . $M = 143{\cdot}5$
Berechnetes Molekulargewicht für $C_{11}H_{18}$ . . $M = 150{\cdot}14$.

b) Für Kohlenwasserstoff bei gewöhnlichem Druck destilliert:

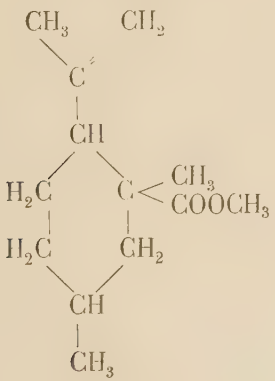
Angewandte Substanzmenge . $S = 0{\cdot}1945\,g$
Menge Lösungsmittel . . . . $L = 9{\cdot}38\,g$ Benzol
Gefrierpunktserniedrigung . . $\triangle = 0{\cdot}7160^0$
I. Stand des Thermometers . $= 2{\cdot}0700$
II. » » » . $= 4{\cdot}3540$
$\triangle = 0{\cdot}7160$

Gefundenes Molekulargewicht . . . . . $M = 144{\cdot}8$
Berechnetes Molekulargewicht für $C_{11}H_{18}$ . . $M = 150{\cdot}14$

Vermutlich ist der anscheinend polymerisierte Körper in gelöstem Zustande (Benzollösung) ebenfalls monomolekular, wie nach der Destillation bei gewöhnlichem Druck, es lassen sich somit durch die Molekulargewichtsbestimmung keine Anhaltspunkte gewinnen.

Acetylderivat des tertiären Alkoholes.

$C_{13}H_{22}O_2$.



25 g Methyl-isopulegylalkohol,
25 g geschmolzenes Natriumacetat, pulverisiert,
75 g Essigsäureanhydrid

wurden im Oelbad sechs Stunden lang, bei aufgesetztem Steigrohr, im Sieden erhalten.

Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten in Eiswasser gegossen, ausgeäthert, dann mit verdünnter Natronlauge und endlich mit Sodalösung gründlich ausgewaschen. Nach dem Trocknen über Pottasche wurde der Aether abdestilliert und der ölige Rückstand im Gewichte von 23 g unter vermindertem Druck destilliert. Bei 105 bis 110° unter 12 mm Druck gingen einige Tropfen über. Dieser Vorlauf, der mit Essigsäure verunreinigt war, schien aus unangegriffenem tertiären Alkohol zu bestehen. Seine Menge war jedoch zu gering, um eine erneute Fraktion damit vorzunehmen. Dann hörte bei beständig steigender Temperatur des Oelbades die Destillation vollkommen auf. Schließlich destillierte zwischen 132 und 140° fast der ganze Kolbeninhalt über.

Diese Fraktion von 132 bis 140° wurde einer erneuten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen und nun wiederholte sich der eben beschriebene Vorgang von Neuem. Wiederum gelang es einen geringen Vorlauf von 105 bis 110° abzusondern, der mit dem vorhin erwähnten identisch schien und der ebenfalls stark essigsauer roch. Dann kam abermals der Destillationsunterbruch und die Hauptfraktion. Nach wiederholtem Fraktionieren unter vermindertem Druck, wobei sich jedesmal niedrig siedende Vorläufe abschieden, gelang es den Siedepunkt der Hauptfraktion, in der ich die gesuchte Acetylverbindung vermutete, auf 126 bis 128° bei 12 mm Druck festzulegen. Bei der Destillation ging jeweilen der gesamte Kolbeninhalt ohne nennenswerten Harzrückstand innerhalb dieser Temperaturen über.

Die vereinigten Vorläufe wurden einstweilen aufbewahrt, um näher untersucht zu werden.

Die Fraktion 126 bis 128° wurde dann einer Elementaranalyse unterworfen und dabei folgende Werte gefunden:

I. 0·1758 g Substanz ergaben 0·5408 g CO_2 und 0·1959 g H_2O
II. 0·1486 g » » 0·4396 g CO_2 » 0·1688 g H_2O

Berechnet auf die Formel $C_{13}H_{22}O_2$:

	C = 74·23%	H = 10·55%
Gefunden I. . .	83·90	12·52
» II. . . .	83·68	12·73

Die Unstimmigkeit der Analysen mit der theoretischen Berechnung, sowie die bei beiden Bestimmungen gefundenen übereinstimmend zu hohen Werte ließen mit Sicherheit erkennen, daß die Fraktion 126 bis 128° nicht die reine Acetyl-

verbindung sein konnte, sondern daß — das ergaben die zu hohen Werte von Kohlenstoff und Wasserstoff — ein Gemisch von Acetylverbindung und Kohlenwasserstoff vorlag, das bei der Destillation durch partielle Abspaltung der Acetylgruppe entstanden sein mußte.

Es ließen sich auch so die bei jeder Destillation unter vermindertem Druck immer von Neuem auftretenden niedrig siedenden, essigsauren Vorläufe erklären.

Dieser Befund wurde bestätigt durch die Untersuchung der vereinigten Vorläufe. Sie wurden in Aether aufgenommen, nach Neutralisierung der Essigsäure der Aether verdampft und das restierende Oel mit metallischem Natrium gekocht. Das Natrium wurde wenig angegriffen, es bildete sich eine geringe Menge Alkoholat — und dieses dürfte von dem ersten Vorlauf herrühren, der wahrscheinlich noch unveränderten tertiären Alkohol enthalten hatte, — denn als der Versuch wiederholt wurde, diesmal aber der Vorlauf der ersten Destillation nicht mit denjenigen der nachfolgenden vereinigt wurde, war die Alkoholatbildung verschwindend klein. Es ergab sich somit, daß die Vorläufe aus Kohlenwasserstoff bestanden und ferner ließ sich aus den Analysenbefunden, sowie der immer wieder stattfindenden Abspaltung von niedrig siedenden Vorläufen entnehmen, daß die Fraktion 126 bis 128°, also die Hauptmenge der vermeintlichen Acetylverbindung ein Gemisch dieser mit Kohlenwasserstoff darstellte.

Die Tatsache, daß die Acetylverbindung selbst eine Destillation unter vermindertem Druck nicht aushielt, ließ eine Reindarstellung nicht zu, da der Kohlenwasserstoff ohne Zerstörung der überaus empfindlichen Acetylverbindung nicht zu entfernen war. Es mußte somit eine Isolierung der letztgenannten Verbindung auf diesem Wege als unmöglich betrachtet werden.

Hingegen ergab die Methode einen äußerst einfachen und bequemen Weg zur *Gewinnung des Methylisopulegens aus dem tertiären Alkohol* in ganz reiner Form.

Destilliert man nämlich das Rohacetylderivat bei gewöhnlichem Druck, so spaltet sich die Essigsäure nahezu quantitativ ab und der Kohlenwasserstoff läßt sich in sehr guter Ausbeute gewinnen. Zur Reinigung wurde derselbe noch über metallischem Natrium gekocht, dann destilliert.

Der Siedepunkt von 182 bis 184° bei 750 mm entsprach dem des aus dem Chlorid dargestellten Kohlenwasserstoffs. Ebenso wurde der Siedepunkt von 95 bis 97° unter 12 mm Druck identisch mit dem Siedepunkt des Chloridkohlenwasserstoffs gefunden.

Die Analyse ergab fast theoretisch genaue Werte.

Analyse:

0·1834 g Substanz ergaben 0·5905 g CO_2 und 0·1991 g H_2O.

Berechnet auf die Formel $C_{11}H_{18}$: C = 87·88% H = 12·12%

Gefunden: 87·81 12·17

Die Bestimmung der physikalischen Konstanten ließ jedoch erkennen, daß der mit Essigsäureanhydrid dargestellte Kohlenwasserstoff *optisch* bedeutend reiner sein mußte, als der Chloridkohlenwasserstoff.

Ich lasse hier zum Vergleiche die Zahlenwerte nebeneinander folgen:

Kohlenwasserstoff aus:		*Chlorid*	*Acetylverbindung*
Siedepunkt bei 750 mm . .	=	180—185°	182—184°
Siedepunkt bei 12 mm . . .	=	95—97°	95—97°
Spezifisches Gewicht bei 20°	d_{20} =	0·84015	0·8400
Polarisation im 1 dm-Rohr .	α_D^{20} =	24·37°	38·87°
Spez. Brechungsvermögen .	$[\alpha]_D^{20}$ =	+ 29·00°	+ 46·27°
Brechungsindex	n_D^{20} =	1·47345	1·47240
Molekularrefraktion auf einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}F_2$			
berechnet:		49·84	
gefunden:		50·175	50·080

Das Methylisopulegen ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Es polymerisiert sich leicht und wird dann dickflüssig, ebenso verharzt es, wie Menthen, rasch an der Luft. Der Geruch ist menthenähnlich.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Isopulegon entsteht ein tertiärer Alkohol, der dem α-Methylmenthol vergleichbar ist.

2. Dieser Alkohol steht in Bezug auf seine Beständigkeit in der Mitte zwischen den Alkoholen, die spontan, und denen, die schwer Wasser abspalten.

3. Durch die Wasserabspaltung gelangt man zu einem Kohlenwasserstoff.

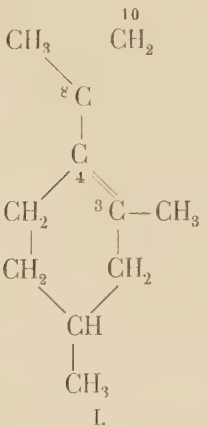
4. Zur Wasserabspaltung, resp. Abspaltung von HCl aus dem Chlorid sind verschiedene Wege möglich. Am geeignetsten ist dazu die Acetylverbindung des tertiären Alkohols, oder aus dem Chlorid Abspaltung mit Kaliumacetat.

5. Die derartig erhaltenen Kohlenwasserstoffe sind identisch, nur ist der aus der Acetylverbindung dargestellte *optisch* reiner.

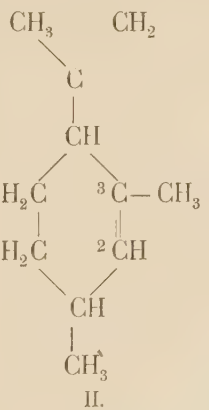
6. Zur Darstellung des Methyl-isopulegylchlorids ist nur eine Methode geeignet, die Chlorierung des tertiären Alkohols mit Phosphortrichlorid in der Kälte.

7. Das Acetylderivat des tertiären Alkohols kann durch Destillation nicht gereinigt werden, indem, selbst bei vermindertem Druck, Essigsäure abgespalten wird und ein Gemisch von Acetylverbindung und Kohlenwasserstoff entsteht.

8. Die Konstitution des Methylisopulegens erlaubt zwei Möglichkeiten der Formulierung:



I.



II.

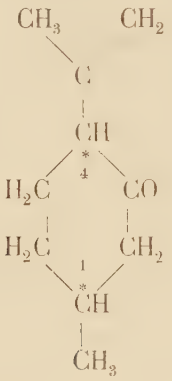
I. Doppelbindung 3—4, wodurch eine konjugierte Doppelbindung 3 = 4 — 8 = 10 entstände;

II. Doppelbindung 2—3.

Eine konjugierte Doppelbindung würde eine bedeutende Verstärkung des optischen Brechungsvermögens (Inkrement > 1) zur Folge haben.

Da aber die Molekularrefraktion innerhalb der Fehlergrenzen auf die berechnete stimmt, kann keine konjugierte Doppelbindung vorliegen, folglich muß sich die Doppelbindung bei 2—3 befinden, somit das Methylisopulegen der Formel II entsprechen.

9. Eine Bestätigung hiefür ergibt sich aus der Betrachtung, daß, wenn die Formel I (konjugierte Doppelbindung) die richtige wäre, von den zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen des Isopulegons bei 1 und 4, dasjenige bei 4 verschwinden



müßte, wodurch eine Verminderung der optischen Drehung entstände. Nimmt man jedoch Formel II für den Kohlenwasserstoff an, so bleiben beide asymmetrischen Kohlenstoffatome bestehen, zugleich findet durch Doppelbindung 2—3 eine Verstärkung des Drehungsvermögens statt, was sich mit den experimentellen Befunden deckt.

10. Der Siedepunkt des Methylisopulegens bei vermindertem Druck liegt abnormal hoch im Vergleiche zu den Siedepunkten homologer Verbindungen, während er bei gewöhnlichem Druck den Homologen entspricht. Die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben in Lösung nur Resultate für eine monomolekulare Verbindung.

II.

Beiträge zur Kenntnis einiger seltener Mannasorten und verwandter Körper.

Einleitung.

In der pharmakognostischen Sammlung des *eidgenössischen Polytechnikums in Zürich* befindet sich eine zwar kleine, aber doch recht interessante Kollektion asiatischer (besonders persischer) Mannasorten, die zum Teil einer Sendung persischer Drogen entstammt, die dem Sammeleifer des Herrn Schmidt, früher Leiter der Apotheke des Kronprinzen von Persien in Tauris, zu verdanken ist. Beim Durchlesen der diesen Mannen gewidmeten Literatur konnte ich konstatieren, daß bereits einige chemische Untersuchungen, allerdings älteren Datums, vorlagen, zugleich aber auch, daß die Resultate, zu denen die verschiedenen Forscher (Berthelot, Ludwig u. a.) gelangten, außerordentlich weit voneinander abwichen. Da ich einerseits kaum annehmen konnte, daß sich mir noch einmal eine so günstige Gelegenheit bieten würde, mich in das Studium solcher Naturprodukte, die mich lebhaft interessierten, vertiefen zu können, und ich anderseits voraussetzen durfte, daß angesichts der hervorragenden neuzeitlichen Arbeiten über die Zuckerarten, welche unsere Kenntnisse dieser wichtigen Körperklasse so mächtig gefördert haben, durch eine erneute Untersuchung der genannten süßschmeckenden Pflanzensekrete wesentlich andere Gesichtspunkte über ihre Zusammensetzung zu gewinnen sein würden (da ja Zucker die Hauptbestandteile der Mannen bilden) habe ich eine solche vorgenommen und berichte in folgendem darüber.

Ich muß noch bemerken, daß es mir vergönnt war, auch zwei australische Mannasorten, die von *Eucalyptus pulverulenta* Sims und diejenige von *Eucalyptus Gunnii* var. rubida Roxbg. zu untersuchen, welche mir auf meine Bitte um

Ueberlassung dieses selten nach Europa gelangenden Materials Herr Prof. J. H. Maiden, Direktor des botanischen Gartens in Sydney (Australien), gütigst zuwendete, und so den Kreis meiner Arbeiten in erfreulicher Weise vergrößern zu können. Endlich gliedere ich noch eine Substanz an, die auf den ersten Blick mit der Manna nichts zu tun zu haben scheint, nämlich das *Tabaschir*, die kieselsäurereichen Ansammlungen in den Halmen der indischen Bambusaceen. Wie man sehen wird, ergeben sich aber interessante Beziehungen dieses Materiales zu Manna.

Wenngleich die auszuführenden Untersuchungsmethoden in erster Linie chemisch-analytischer Natur sein mußten, so war doch dieses Prinzip nicht streng durchführbar, denn es zeigte sich bald, daß auch eine mikroskopische Behandlungsweise notwendig und sogar unerläßlich wurde, weil sich erstens Bestandteile vorfanden, die sich besser auf mikroskopischem als auf chemischem Wege bestimmen ließen, und weil sich zweitens die Frage nach der Entstehungsweise der einzelnen Sorten ungesucht aufdrängte, zu deren Lösung die Hilfe des Mikroskops unentbehrlich war, wie ich gleich weiter ausführen werde.

Wenn wir die verschiedenen literarischen Nachrichten über solche süßschmeckende Exsudate übersichtlich zusammenzustellen suchen, so gelangen wir zu folgenden zwei Gruppen:

1. Solche *pflanzlichen* Ursprunges. Sie dürften ihre Ursache in allen Fällen in einer Verletzung der Pflanze haben. Mag diese nun bestehen in Rissen, hervorgerufen durch atmosphärile Einflüsse, Verwundungen durch Tiere, zum Beispiel fressende Insekten (ich habe auf diesen Punkt noch näher einzugehen) oder absichtliche Verletzungen durch Menschenhand, d. h. Einschnitte, die gemacht werden, um das süße Sekret in möglichst reichlicher Menge zur Abscheidung zu bringen, wie es z. B. bei der offizinellen Eschenmanna von *Fraxina Ornus* L. der Fall ist.

2. Solche *tierischen* Ursprungs, nach Art des bekannten Honigtaues, wobei es selbstverständlich ist, daß das tierische Sekret dem Saft der Pflanze, auf der das Tier lebt, entstammt. Es ist jedoch zweifelhaft, ob das Exsudat den Körper unzersetzt passiert hat oder ob dabei Umwandlungen stattfinden.

Im Anschluß an diese zwei Gruppen ist noch ein Punkt zu erörtern. Ich habe soeben unter den Entstehungsursachen in der ersten Gruppe Stiche von Insekten angeführt. In der Tat gibt es eine Reihe von Angaben in der Literatur, nach denen mehrere der im folgenden zu besprechenden Mannasorten nachweisbar nach solchen Verletzungen entstehen, nämlich die Manna von *Eucalypten* durch *Cicada Moerens*, die von

Quercus Vallonea durch *Coccus maniparus*. Zu ihnen gehört auch die biblische Manna von *Tamarix gallica* var. *mannifera* Ehrenberg, durch den Stich des Coccus manniparus Ehrenberg. Ich nenne hier auch die angebliche Entstehung von Eschenmanna auf Fraxinus Ornus L. durch den Stich der *Cicada Orni*. In diesen Fällen, die von der Bildung des Honigtaues verschieden sind, würde es sich um die Abscheidung des Sekretes auf der Pflanze infolge der Verletzung durch das Tier handeln, wobei es gleichgültig ist, ob das Tier von dem Sekret lebt. Jedenfalls sollen die Abscheidungen den Körper des Tieres nicht passiert haben. (Unterschied von Honigtau.) Da Angaben der Literatur, was die von mir untersuchten Mannen betrifft, über diesen Punkt fehlen oder auseinandergehen, habe ich jeweils den in Alkohol und Wasser unlöslichen Rückstand unter dem Mikroskop auf tierische Reste untersucht, aber mit negativem Erfolg.

Wenn auch größere Tiere, wie die genannte Cicada Orni (die eine Länge von 28 mm erreichen kann) selbstverständlich in einem süßen Sekret nicht kleben bleiben und zugrunde gehen, wie wir das auch bei Ameisen nicht beobachten können, die so eifrig süße Ausscheidungen der Pflanzen aufsuchen, so kann man dies doch für kleinere Tiere voraussetzen. Jedenfalls haben meine Untersuchungen eine Stütze für die Ansicht, daß solche süßen Ausscheidungen infolge von Verletzungen durch Tiere entstehen, nicht beigebracht.

Auf chemischem Wege war der Beantwortung dieser Frage nicht gut beizukommen, denn die wenigen chemischen Untersuchungen über die Zusammensetzung des Honigtaues,*) die wir besitzen, zeigen uns, daß die in demselben nachgewiesenen Bestandteile sämtlich solche sind, die auch in den Pflanzen vorkommen.

Die Bezeichnung der einzelnen Mannasorten ist in der Literatur oft unsicher, derselbe Name kann mehreren Arten beigelegt werden, es war aber für mich von großer Wichtigkeit, in zweifelhaften Fällen meine Mannen auf genau bestimmte Pflanzen zurückzuführen und auch hier konnte nur die mikroskopische Untersuchung der pflanzlichen Reste, die

*) Zusammensetzung verschiedener Honigtaue nach Fürth[33]), Raumer[85]), Unger u. a.:

	Traubenzucker	Gummi	Unlösl. Substanz	Mannit,	Salze
Carpinus betulus . . .	25·313	8·59	—	—	—
Quercus pedunculata .		43·8 .	—	—	—
Juglans regia	23·82	16·14	—	—	—
Juglans regia	25·52	19·85	0·75	53·88	—

Die Zahlen hinter den Namen, z. B. Fürth[33]), beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schlusse der Arbeit.

sich der Manna beigemengt fanden, Aufschluß geben. Jedoch war hiebei Vorsicht in der Beurteilung der Resultate geboten, da hie und da dem süßen Saft, der in manchen Fällen ziemlich dünnflüssig ist, pflanzliche Beimengungen, wie Stärke, Blätter etc. zugegeben waren, um ihn konsistenter zu machen.

Bevor ich zur Mitteilung der Resultate meiner eigenen Analyse übergehe, möchte ich noch einige allgemeine, speziell historische Bemerkungen einflechten.

Süße Sekrete, die mit dem Namen »Manna« belegt werden, finden sich in allen Weltteilen. Außer den zu behandelnden asiatischen und australischen finden sich solche auch in Europa, Amerika und Afrika.

Die Verwendung der verschiedenen Mannasorten ist eine ziemlich vielfältige. Man benützt sie in der Medizin als leichte Abführmittel, ferner hie und da als Nahrungsmittel, wie dies ja auch von der biblischen Manna berichtet wird. Meist dienen sie aber als Leckereien (Konfekt) in verschiedenen Formen, worüber ich bei einzelnen Sorten noch Näheres mitteilen werde.

Gerade aus Vorderasien (Persien, Turkestan, Kleinasien) ist uns eine auffallend große Anzahl solcher süßen Pflanzensekrete bekannt. Ich glaube nicht, daß diese Landstriche irgendwie reicher damit gesegnet sind als andere südliche Länder, sondern vermute vielmehr, daß die große Vorliebe der Einwohner für Süßigkeiten sie veranlaßt hat, ihre Flora möglichst sorgfältig auf solche zu untersuchen.

Vielleicht dürfte auch die Idee nicht von der Hand zu weisen sein, daß der Hang zum Uebernatürlichen, Wunderbaren, der manchen vorderasiatischen Völkern bekanntlich in so hohem Maße zu eigen ist, Veranlassung gab, die verschiedenen Mannen zu verwenden; mußte doch das Mysteriöse ihrer Herkunft, das sie, wie wir weiter unten sehen werden, geradezu als eine »Gabe des Himmels« erscheinen ließ, dazu reizen. Jedenfalls hat auch die biblische Erzählung über die Mannaspende, die nicht nur auf die Bevölkerung Palästinas beschränkt blieb, das ihrige dazu beigetragen, die Aufmerksamkeit auf solche Stoffe zu lenken.

Die Verwendung ist uralt und ihre Erwähnung in der Literatur nicht spärlich, aber mit wenigen Ausnahmen, die gerade freilich die ältesten Angaben betreffen, können wir meist nicht mit völliger Genauigkeit sagen, um welche Stoffe es sich handelt.

Erst bei den arabischen Schriftstellern, die jene Gegenden in Vorderasien, die das Hauptproduktionsgebiet für die meisten der mich interessierenden Mannen bilden, selbst genau kannten, finden wir eingehende Angaben, aus denen sich die einzelnen Arten erkennen lassen.

Der Name »Manna« stammt vom hebräischen »man«, arabisch »mann« und bedeutet *„Geschenk des Himmels“**), damit zusammenhängend ist auch das lateinische »manare« (fließen) in bezug auf die Entstehung. Die erste Erwähnung der Manna finden wir in der Bibel beim Auszug der Juden aus Aegypten [13]):

»Und am Morgen lag der Tau um das Heer her. Und als der Tau weg war, siehe da lag es in der Wüste rund und klein, wie der Reif auf dem Lande — und da es die Kinder Israels sahen, sprachen sie untereinander: ‚Was ist das?‘ (hebräisch: man hu? [25]), denn sie wußten nicht, was es war.«

An einer anderen Stelle:

»Wenn aber die Sonne heiß schien, zerschmolz es . . .«

»Und es war wie Coriandersamen, weiß, und hatte einen Geschmack wie Honig und war anzusehen wie Bdellion« (Gummiharz verschiedener Commiphoraarten).

Als Charakteristikum der biblischen Manna wird also angeführt:

1. Daß sie vom Himmel fällt, oder, richtiger gesagt, plötzlich unvermutet und ohne ersichtliche Ursache da ist.
2. Daß sie Körner von der Größe des Corianders bildet.
3. Daß sie süß ist.

Von diesen Grundlagen ausgehend, wurden später auch andere Stoffe, die diesen Ansprüchen mehr oder weniger genügten, mit dem Namen Manna belegt.

Die nächsten, uns aus Aegypten überlieferten Angaben über Manna glaubte man an den mit Hieroglyphen bedeckten Wandungen des Laboratoriums im *Tempel von Edfu* (erbaut v. d. Ptolomäern im III. Jahrhundert v. Chr.) gefunden zu haben in einer Hieroglyphe »mnn«, die Ebers [25]) als »mannu« erklärt. Gleichzeitig fand er ebendort eine diesbezügliche Notiz: »Das helle (weiße) mannu ist den Antakörnern ähnlich.« Ebers nennt »Anta« eine harzige Substanz, die vom arabischen Nehabaum gewonnen und aus Arabien in Form von Körnern nach Aegypten gebracht wurde. Leider ist es den Aegyptologen nicht gelungen, Anta und Neha zu identifizieren. Ob unter Anta Weihrauch oder etwas ähnliches gemeint ist, muß vorläufig dahingestellt bleiben, bekannt ist nur die Verwendung, je nach Qualität, als Räuchermittel in den Tempeln und als Parfüm für Salben etc.

Neuere Forschungen von Brugsch [14]) und Loret [61]) haben sogar sehr wahrscheinlich gemacht, daß der Ausdruck »mnn« Bitumen (Erdpech) bedeutet. Ferner soll nach einer

*) Die Lesart ist zweifelhaft, der Ausdruck kann auch mit dem hebräischen: „man hu“ zusammenhängen erstere Uebersetzung und ähnliche Ausdrücke werden jedoch von vielen älteren und neueren Schriftstellern gebraucht.

mir gemachten Privatmitteilung von Herrn Prof. Spiegelberg (Straßburg) die Lesung »Anta« der älteren Aegyptologen für die resinöse Substanz falsch sein, es wäre dafür »cntjw«, vokalisiert etwa »cantêjew« oder »cantôjew« zu lesen.

Während also die biblische Manna bekannt ist, sind die Angaben über die Manna von Edfu mindestens höchst unsicher. Die biblische Manna besitzt für mich kein weiteres Interesse, ich will nur noch beifügen, daß man jetzt allgemein annimmt, daß sie das schon früher erwähnte Produkt der *Tamarix gallica var. mannifera* Ehrenberg ist.

Wie auch jetzt noch (Ebers l. c.), wurde sie schon früher von den Mönchen des sinaitischen Klosters an die Pilger verkauft, worüber sich Antonius Martyr[3]) in seinem Reisebericht aus der Zeit um 570 n. Chr., wie folgt, äußert: »Inter Sina et Oreb est vallis, in qua certis temporibus descendit ros de coelo, quem mannam appellant, et coagulatur et fit tanquam granum mastices, et colligitur et dolia inde plena habent in monte, unde pro benedictione dant ampullulas modicas, nam, et nobis dederunt sextavios quinque. Ex quo etiam pro condito bibunt et nobis dederunt et bibimus.«

Alt ist anscheinend die Verwendung süßer Pflanzenexsudate auch bei den Indern. Im *Ayur-Veda Susrutas*[93]) werden solche erwähnt, von *Anethum Sowa, Cordia latifolia* und *Hedysarum.* Die beiden ersten Produkte sind mir weiter nicht bekannt, ich finde sie z. B. auch nicht genannt in der Pharmacographia Indica[79]). Das letzte dürfte identisch sein mit dem Produkt von *Hedysarum Alhagi,* mit dem ich mich noch weiter zu beschäftigen haben werde.

Auffallenderweise fehlen bei den Hauptvertretern der klassischen Medizin und Naturwissenschaften sichere Angaben über Manna vollständig. Der Ausdruck »Manna« findet sich freilich bei Dioscorides[23]), Plinius[80]) und Galenus[34]), bedeutet aber immer eine geringere Sorte Weihrauch = Manna thuris (thus, thuris = Weihrauch), die aus kleinen Stücken besteht. Wie diese Droge zu der Bezeichnung Manna gekommen ist, ist nicht klar. Immerhin möchte ich darauf aufmerksam machen, daß diese Bezeichnung die Möglichkeit ziemlich wahrscheinlich macht, daß die Manna, von der in den Tempelinschriften von Edfu die Rede ist, ebenfalls ein Harz ist. Plinius[80]) handelt bei der Besprechung der Bienen und des Honigs freilich sehr ausführlich von süßen Ausscheidungen, die sich auf den Blättern verschiedener Pflanzen finden und von den Bienen eingesammelt werden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß wir es hier, neben von Blattläusen erzeugtem Honigtau, auch mit einer oder mehreren Mannasorten zu tun haben. Die Angaben sind aber so unbestimmt gehalten, daß sich nichts damit anfangen läßt.

Jedenfalls geht aus dem Fehlen von Nachrichten bei den klassischen Schriftstellern und aus den völlig unklaren

Andeutungen bei Plinius hervor, daß sie diesen Stoffen kein besonderes Interesse entgegenbrachten.

Der Arzt Paulus Aegineta[76]) (VII. Jahrhundert) kennt nur die als Manna bezeichnete Weihrauchsorte, er sagt diesbezüglich: »Manna thuris, aequalem thuri facultatem possidet, inefficaciorem tamen et paulatim adstringentem.« Genaueres und Besseres erfahren wir bei den Arabern, deren Aerzte und Naturforscher die Mannasorten aus eigener Anschauung kannten.

Rhazes[87]) (923 in Bagdad gestorben), dessen Werke für die arabische Medizin und Pharmazie von grundlegender Bedeutung waren, führt eine »Manna Terengiabin« an (von Alhagi Maurorum).

Avicenna[5]) (geboren 980 bei Bokhara, gestorben 1073 in Bakadam, dem früheren Ecbatana) nennt ebenfalls »Terengiabin« und außerdem »Szirchosta« aus den Bergen von Chorosan stammend, identisch mit der später zu beschreibenden »Schîr-khist« Manna.

Mesue der Jüngere[64]) (925 bis 1015, aus Maridin am Euphrat, studierte in Bagdad) nennt die Manna öfters, sagt aber nichts über die Herkunft usw., sondern spricht nur ausführlich über ihre Verwendung. Interessant ist aber, was er über die Entstehung der verschiedenen Mannasorten sagt. Nach ihm »ist die Manna ein Tau, der auf Pflanzen und Steine fällt und bei der Kühle der Nacht zu Klumpen zusammenballt. Er nimmt von den Pflanzen, worauf er fällt, deren Heilkräfte auf«. Eigentümlicherweise sagt Mesue trotzdem, daß die von Steinen gesammelte Manna die beste sei. Wir finden also hier die alte Anschauung, die uns in der Bibel entgegentrat, wieder, daß nämlich die Manna mit dem Tau vom Himmel falle, eine Annahme, deren Entstehung wir begreifen können, weil man sich das plötzliche Auftreten dieser süßen Ausscheidung nicht anders erklären konnte.

Ich will kurz darauf hinweisen, daß diese Idee sich bis in die neuere Zeit gehalten hat und sich auf Gegenstände erstreckt, von denen man es nicht vermuten sollte. Die ziemlich süß schmeckenden Früchte der *Glyceria fluitans* werden in Rußland und Polen als »Mannahirse, Mannagras« bezeichnet (Hartwich und Hakanson[45]). Man sammelt sie des Morgens, so lange noch der Tau an den Pflanzen hängt, weil sie später, wenn die Pflanze trocken ist, zu leicht abfallen. Aus diesen Tatsachen hatte sich bei den Gelehrten bis ins 18. Jahrhundert die Meinung gebildet, daß diese Früchte wie der Tau vom Himmel fielen und weil sie süß schmecken, nannte man sie »Manna«.

Ich kehre nach dieser Abschweifung wieder zu meiner historischen Uebersicht zurück.

Ibn Baithâr[50]) (1197 bis 1248; in Andalusien geboren, machte Reisen durch Syrien, Arabien und Mesopotamien) nennt uns:

1. »Tarandschubin«, die Manna von *Alhagi Maurorum* (arabisch: Elhâdsch).

2. Das süße Exsudat von *Eichen*, das jetzt mit »Gueze elefi« bezeichnet wird.

3. »Schîrchaschak«, Manna von *Atraphaxis spinosa* (Schîr-Khist), behauptet aber, daß dieses Produkt auf Weiden vorkomme.

Lauter Sorten, die ich untersuchen konnte.

Endlich schildert er in ausführlicher Weise die Entstehung, Behandlung und Anwendung der verschiedenen Mannasorten.

Auch Europäer, die in das Morgenland kamen, berichten von Manna. So der Portugiese Garzia da Orta[35]), (Leibarzt des Vizekönigs von Indien, kam 1534 nach Indien).

Er erwähnt:

1. Xirquest und Xircast, Manna von *Atraphaxis spinosa* (Schîr-Khist).

2. Tirimiabim und Trungibim, von *Alhagi Maurorum* (Terendschabin); als dritte Sorte führt er eine Manna an, die in großen Stücken vorkomme, untermischt mit Blättern. Es ist wohl anzunehmen, daß er die Manna von *Quercus* (Gueze-elefi) meint.

Eine vierte Sorte, die er erwähnt, aber nicht beschreibt, war nicht identifizierbar.

Viel weniger genau lauten die Angaben des Arztes Christophorus Acosta[19]) (gest. 1580), der ebenfalls mehrere Mannasorten kennen lernte, sie aber nicht näher zu bezeichnen wußte.

Prospero Alpini[83]) (Ende des 16. Jahrhunderts) unterscheidet vier Mannasorten. Er sagt darüber:

»Die erste sieht aus wie Mastixkörner, wir nennen sie »Manna mastichina« (diese Bezeichnung kommt im 16. Jahrhundert öfters vor), die zweite ist verfälscht mit Stärke, Zucker und etwas Mastix-Manna, sie wird »Manna bombacina« genannt.

Diese beiden Sorten nennen die Araber und Egypter: »Siracost« (Schîr-Khist).

Die dritte, von ihnen »Tereniabin« genannt, ist rot, körnig und von Armenien eingeführt.

Die vierte ist gewissermaßen flüssig wie Honig, oft auch etwas dicklicher, sie wird von Bäumen auf dem Berge Sinai in der arabischen Wüste von den Mönchen, die diesen Berg bewohnen, gesammelt. Sie geben davon den Fremden und erwarten große Geschenke dafür. Sie nennen sie »Terengebil«. Der Gebrauch, den sie angeben, weicht nicht von demjenigen unserer Aerzte ab.«

Obschon der Name dieser vierten Sorte mit demjenigen der Alhagi-Manna identisch ist, handelt es sich hier doch unzweifelhaft um die biblische Tamarix-Manna.

Recht ausführlich sind die Angaben, die der Augsburger Stadtarzt Leonhardt Rauwolff [86]) über die Tereniabim-Manna (von Alhagi Maurorum) macht. Er sah sie 1573 in großer Menge auf dem Bazar von Aleppo, wohin sie von Persern gebracht wurde, beschreibt auch die Pflanze, die in der Gegend von Aleppo wuchs, hat aber selber Manna augenscheinlich auf ihr nicht gefunden.

Noch früher ist offenbar Manna, u. zw. meist das von Alhagi Maurorum stammende Produkt, auch ins Abendland gekommen, über die kleinasiatischen Häfen Aleppo und Laodicea (Heyd [47]). Wegen dieses Handelsweges führte die Manna auch den Namen »*Syrische*«.

Die Beschreibung, die Konrad v. Megenberg [63]) in seinem »Buch der Natur« (14. Jahrhundert) von der Manna oder dem »*Himelprot*« macht, läßt keinen Zweifel aufkommen, daß er sie gesehen hat. Er beschreibt sie u. a. als weiße, löcherige Masse von süßem Geschmack und sagt, daß sie häufig mit Honig und Lakritzensaft verfälscht werde.

Eine »*Manna granata*« oder auch »*granulata*«, die um das Jahr 1450 in den Apotheken Frankfurts [32]) gehalten wurde, dürfte nichts anderes als die vorhin genannte syrische Manna gewesen sein und nicht etwa Weihrauch, denn sie wird unter den Laxantien aufgeführt.

Noch deutlicher ist eine Angabe von Valerius Cordus [93]) in seinem berühmten Dispensatorium, der ältesten Pharmakopöe. Er sagt dort ausdrücklich: »Manna i. e. Tereniabin.«

Claudius Salmasius [89]) gibt eine hübsche Uebersicht, quasi eine Monographie der Manna mit Zugrundelegung der Plinianischen Schriften, die als Zusammenfassung interessant ist, aber übrigens nichts Neues bietet.

Diese wenigen historischen Angaben, deren Zahl mit Leichtigkeit zu vergrößern wäre, mögen genügen. Es ist nur noch kurz ein Punkt zu erwähnen. Man könnte nämlich der Meinung sein, daß in denjenigen Fällen, wo die alten Schriftsteller nur von Manna, ohne nähere Bezeichnung, sprechen, die noch jetzt gebräuchliche Eschenmanna gemeint sei und nicht die uns interessierenden persischen Sorten, von denen stets die Rede ist, wenn eine Sorte ausdrücklich bezeichnet wird. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn die Eschenmanna ist viel später bekannt geworden, u. zw. nach Flückiger [28]) zuerst aus Kalabrien, wo der Gebrauch, die Rinde anzuschneiden, erst gegen die Mitte des 16. Jahrhunderts begann.

Allgemein chemische Untersuchungsmethoden.

Um Wiederholungen in den Berichten über die Bearbeitung der einzelnen Mannasorten zu vermeiden, gebe ich im nachfolgenden eine Uebersicht und Beschreibung der von mir angewandten Arbeitsmethoden.

Wie schon erwähnt wurde, ist ein Teil der von mir behandelten Mannen schon früher, d. h. in den sechziger und siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts durch Berthelot, Ludwig, Flückiger u. a. analysiert worden. Die Resultate dieser Forscher weichen jedoch bei Mannen ein und derselben Provenienz oft so weit voneinander ab, daß man glauben könnte, es lägen ganz verschiedene Körper vor. Selbstredend kann man auf eine absolute Uebereinstimmung nicht rechnen, da es sich um Naturprodukte handelt, deren Zusammensetzung durch eine ganze Reihe von Faktoren, wie Fundort, Jahres- und Tageszeit der Gewinnung, Temperatur etc. etc., bedingt und variiert wird.

Als wesentlichste Bestandteile der bis dato untersuchten Mannasorten der verschiedensten Herkunft wurden immer erkannt und gefunden: Zucker und Schleime, daneben in einzelnen Proben noch Stärke, Quercit, Chlorophyll, Mineralbestandteile; letztere, sowie pflanzliche und tierische Reste sind entweder als künstliche Zusätze oder als Verunreinigungen anzusehen.

Die von früheren Analytikern gefundenen Zucker sind: Rohrzucker, Glykose, Trehalose, Raffinose (Melitose, Melitriose) Melezitose, Cherkhestit, Bidenguebinose.

Die letzteren beiden Zucker von Raby [84]), in der Manna von persischen Weiden entdeckt, dürfen wohl zu streichen und durch andere leicht zu charakterisierende Zucker zu ersetzen sein, wie aus meiner nachfolgenden speziellen Untersuchung hervorgeht. Sie sind bis jetzt nie wieder isoliert worden und fanden in die sonst durchaus zuverlässige Literatur, wie Lippmann [59]), Beilstein [7]), keinen Eingang.*)

Es dürfte befremden, daß ich in dieser Uebersicht den Zucker, den man a priori in jeder Manna vermuten könnte und früher sogar als charakteristischen Bestandteil derselben ansah, und der von der Manna seinen Namen herleitet, also den Mannit, nicht anführe. Obschon er der Hauptbestandteil der Eschenmanna ist, mit der ich mich jedoch nicht weiter zu befassen habe, und auch von Flückiger [29]) in der Manna von *Myoporum platycarpum* gefunden wurde, ferner

*) Ich hatte gehofft, zur Klärung der Existenzfrage dieser beiden Zucker einen Beitrag liefern zu können, da ich auch eine als Schirkhist bezeichnete Manna zur Untersuchung hatte. Wie sich jedoch zeigen wird, war diese Manna mit der von Raby untersuchten nicht identisch.

auch sonst im Pflanzenreich ziemlich verbreitet vorkommt, konnte ich ihn trotz sorgfältigster Untersuchung in keiner der von mir analysierten Mannasorten auffinden.

Bei der chemischen Untersuchung von Manna sind also in erster Linie die Zucker zu berücksichtigen.

Zur qualitativen Bestimmung derselben in Gemischen, wie sie hier vorliegen, ist eine ganze Anzahl von Reaktionen verwendbar.

1. Mannit ist äußerst leicht nachweisbar durch seine Leichtlöslichkeit in siedendem und Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol. Er kristallisiert aus rein alkoholischer Lösung, wie aus Sirupen, d. h. im Gemisch mit anderen Zuckern, in Form von Nadeln oder rhombischen Prismen leicht aus. Er ist löslich in Wasser (100 T. Wasser lösen bei 18° 5·6 T.) und unzersetzt sublimierbar. Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert er neben anderen Produkten Oxalsäure. Er reduziert nicht Fehlingsche Lösung und gärt nicht mit Hefe. Sein Schmelzpunkt liegt bei 166°. Zur Erkennung und Abscheidung dient vorteilhaft die feste Benzaldehydverbindung, die unlöslich ist. (Meunier[65].) Wie ich schon erwähnte, habe ich in keiner der von mir untersuchten Mannasorten Mannit nachweisen können.

2. Trehalose kann der Trehala durch Auskochen mit Alkohol leicht entzogen werden. In kaltem Alkohol fast unlöslich, kristallisiert sie in Form von rhombischen Kristallen vom Schmelzpunkt 121°. Ich erhielt sie aus der Trehalamanna in büscheligen Drusen. Sie schmeckt süß und ist optisch rechtsdrehend. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung, wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert und liefert bei Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren Glykose. Wie sich die Trehalose im Gemisch mit anderen Zuckern verhält, konnte ich nicht untersuchen, da die Trehalamanna als süßen Bestandteil nur Trehalose enthält und ferner die gewonnenen Mengen zu gering waren, um künstliche Gemische mit anderen Zuckern herzustellen und zu untersuchen.

3. Melitose (Melitriose, Raffinose) gewinnt man durch Fällen mit Bleiessig und Ammoniak. Man entfernt das Blei mit Schwefelwasserstoff, dampft die Lösung ein und läßt den Zucker bei niederer Temperatur auskristallisieren. Sie ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser und in absolutem Methylalkohol. Letztere Eigenschaft dient zur Trennung von Rohrzucker. Sie bildet Kristalle ohne süßen Geschmack, die bei 118 bis 119° schmelzen. Optisch aktiv, rechtsdrehend, $[\alpha]_D^{20} = 104{\cdot}5°$. Reduziert nicht Fehlingsche Lösung. Liefert bei Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure. Mit verdünnten Mineralsäuren gekocht, zerfällt sie zunächst in Lävulose und Melibiose, letztere weiter in Galaktose und Glykose.

4. Melezitose kann der Manna leicht durch Auskochen mit Wasser entzogen werden, ebenso mit Alkohol, aus dem sie beim Erkalten in Form von monoklinen Kristallen auskristallisiert. Der Schmelzpunkt des entwässerten Zuckers liegt bei 147 bis 148°. Melezitose ist optisch aktiv, rechtsdrehend. Reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Gärt nicht mit Hefe. Wird von verdünnten Mineralsäuren in Glykose und Turanose umgewandelt. Mit Salpetersäure oxydiert, entsteht Oxalsäure. Sie bildet ein Phenylhydrazinderivat vom Schmelzpunkt 172°.

5. Rohrzucker und Glykose lassen sich qualitativ gut nebeneinander nachweisen. In der Literatur findet sich eine ganze Anzahl von Erkennungsmerkmalen für diese beiden Zucker.

Einige Worte noch über die schöne und sehr charakteristische Reaktion zum Nachweise der Glykose mit Hilfe des Phenylhydrazins als Phenylglukosazon nach Emil Fischer [27]). Man erhält das Phenylglukosazon durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin (zwei Teile) und kristallisiertem Natriumacetat (drei Teile) auf eine Lösung von einem Teile Glukose in 20 Teilen Wasser, durch Erhitzen im Wasserbad. Es fällt schon nach kurzer Zeit in Form gelber Nadeln aus, die, aus Alkohol umkristallisiert, einen Schmelzpunkt von 205 bis 206° zeigen.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + 2\,C_6H_5 . N_2H_3 = 2\,H_2O + H_2 +$$
$$CH_2 . OH - (CH . OH)_3 - C = N_2H . (C_6H_5) . CH . (N_2H . C_6H_5)$$

Leider ist die Reaktion nicht quantitativ durchführbar, da der entstehende Wasserstoff einen Teil des Phenylhydrazins zu Anilin und Ammoniak reduziert und Nebenreaktionen entstehen.*)

Die ersteren vier Zuckerarten waren meist durch Isolierung leicht quantitativ bestimmbar. Anders verhält es sich mit der quantitativen Bestimmung des Rohrzuckers und der Glykose. Die meisten dafür bekannten Methoden beruhen auf der optischen Aktivität der Glykose gegenüber der optischen Inaktivität des Rohrzuckers, den man erst nach Inversion mit Säuren, d. h. durch Zerlegung in die optisch aktiven Lävulose und Dextrose, bestimmen kann.

Es erschien mir jedoch sehr wünschenswert und wäre auch für weitere Kreise von Wert gewesen, fällungsanalytische Methoden zur Trennung von Rohrzucker und Glykose zu ermitteln. Die von mir angestellten Versuche scheiterten jedoch leider alle. So versuchte ich u. a. die Trennung der Baryumsalze beider Komponenten auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser. Die Unbrauchbarkeit der

*) Fischer B. B., 17, S. 580.

Methode zeigte sich aber bald an Versuchen mit künstlich hergestellten Gemischen von bekanntem Gehalt, indem äußerst leicht, schon durch die Luftkohlensäure Zersetzung der Baryumsalze eintrat, und damit die Bildung von Sirupen stattfand, die ein quantitatives Arbeiten einfach illusorisch machten.

Herr Prof. Dr. Edmund v. Lippmann-Halle hatte die Freundlichkeit, mir auf eine diesbezügliche Anfrage privatim mitzuteilen, daß ihm quantitative Bestimmungen außer durch Polarisation und nach der Allihnschen Methode nicht bekannt seien, resp. die bis dato angegebenen Fällungsverfahren sich nicht bewährt hätten.

So entsprach z. B. das Wintersche Trennungsverfahren, auf welches mich Ebengenannter besonders aufmerksam machte und welches auf den ersten Anblick gute Resultate versprach, auch nach meinen Versuchen durchaus nicht den gehegten Erwartungen, wie ich in folgendem zeigen werde. Das Wintersche [102]) Verfahren zur Trennung von Rohrzucker, Fruktose und Lävulose beruht auf dem verschiedenen Verhalten der mit überschüssigem, ammoniakalischem Bleiessig gefällten Bleiverbindungen der drei Zucker. Das Bleisaccharat soll sich direkt mit Wasser auslaugen lassen, das Bleifruktosat, das in Wasser unlöslich ist, wird durch Behandlung mit Kohlensäure zerlegt und aus dem restierenden Bleilävulosat die Lävulose durch Entbleiung mit Schwefelwasserstoff gewonnen. Bei Versuchen, die zur Kontrolle dieser Angaben von mir angestellt wurden, verfuhr ich wie folgt:

Ein Gemisch von gleichen Teilen Rohrzucker und Glykose wurde in Wasser gelöst und die Auflösung mit ammoniakalischem Bleiessig,*) bis keine weitere Fällung mehr entsteht, versetzt. Der blendend weiße Niederschlag wurde mit viel Wasser einige Zeit digeriert und die Flüssigkeit abfiltriert (a).

Im Filtrat war der vorhandene Rohrzucker als Bleiverbindung gelöst, die nun durch Einleiten von Kohlensäure zerlegt wurde. Nach dem Abfiltrieren vom entstandenen Bleikarbonat und mehrmaligem Nachwaschen erhielt ich durch Eindampfen der vereinigten Filtrate, am besten im Vakuum, einen hellgelb gefärbten Sirup von Rohrzucker, der getrocknet und gewogen wurde.

Der bei (a) auf dem Filter verbliebene Rückstand, der die Bleiverbindung der Fruktose darstellt, wurde nun in Wasser suspendiert, unter schwachem Druck mit Kohlensäure gesättigt und vom Bleikarbonat abfiltriert. Es war im Filtrat die vorhandene Fruktose gelöst. Im Vakuum eingedampft, lieferte das Filtrat die Fruktose als Sirup.

*) Bleiessig wird unmittelbar vor dem Gebrauch mit Ammoniak versetzt, bis die entstehende Trübung eben noch verschwindet.

Leider waren die erhaltenen Resultate quantitativ unbrauchbar, es traten Differenzen von 10 bis 20% ein; statt der angewandten 50% Rohrzucker erhielt ich bei den verschiedenen Versuchen Zahlen, die 60 bis 70% entsprachen, es war also ein Teil der Fruktose mit als Rohrzucker bestimmt worden. Es ergab sich auch, daß der gewonnene Rohrzuckersirup Fehlingsche Lösung stark reduzierte, folglich Fruktose enthielt.

Es blieb mir zur Trennung der beiden Zucker außer nach der genannten Polarisationsmethode nur noch die Allihnsche Methode mit Fehlingscher Lösung übrig, die auch bei diesen kompliziert zusammengesetzten Zuckergemischen Resultate von vorzüglicher Schärfe und Genauigkeit lieferte.

Die Allihnsche Methode beruht auf der Tatsache, daß Fruktose direkt, Rohrzucker erst nach Inversion, beim Erhitzen mit alkalischer Kupferlösung aus dieser Kupferoxydul abscheiden. Man filtriert letzteres ab, wässert es aus, oxydiert es durch Erhitzen im Luftstrom zu Kupferoxyd, und führt dieses im Wasserstoffstrom in metallisches Kupfer über.

Es muß zunächst betont werden, daß die Methode nur dann einwandfreie Resultate liefert, wenn man die Vorschriften bis in alle Einzelheiten genau innehält. Man muß: a) stets bei derselben Verdünnung arbeiten, da andere Konzentrationen der Lösungen die Reduktionswerte des Zuckers beeinflussen; b) die zugesetzte Zuckerlösung darf über eine bestimmte Konzentration (1%) nicht hinausgehen; c) die Kochdauer muß genau (an Hand der Uhr) innegehalten werden; d) das ausgeschiedene Kupferoxydul muß sofort abfiltriert werden.

Die Fehlingsche Lösung bereitete ich aus 69·278 g reinem, kristallisiertem Kupfersulfat zu 1 Liter Wasser gelöst, und 346·0 g Seignettesalz, 250 g festem Aetzkali, ebenfalls zu 1 Liter Wasser gelöst.

Beide Lösungen wurden getrennt aufbewahrt und jeweilen die nötige Menge erst kurz vor dem Gebrauch gemischt. Zur Ausführung der Bestimmung verfuhr ich in jedem einzelnen Falle auf folgende Weise:

Ich gab in eine Porzellanschale 30 cm^3 der Kupfersulfatlösung, 30 cm^3 alkalische Seignettesalzlösung, verdünnte mit 60 cm^3 Wasser und erhitzte zum Sieden, wobei die Schale mit einem Uhrglas bedeckt wurde. Sobald die Flüssigkeit siedete, wurde der Brenner entfernt und aus einer Pipette 25 cm^3 der 1%igen Zuckerlösung einfließen gelassen, sodann von Neuem erhitzt. Sobald die Flüssigkeit zu sieden begann, notierte ich die Zeit und hielt von da an genau zwei Minuten in ruhigem Kochen. Nachher wurde in der bekannten Weise (Filtrieren des gefällten Kupferoxyduls durch

Asbestfilterröhrchen, Oxydieren im Luftstrom, Reduzieren im Wasserstoffstrom und Wägen) die Analyse vollendet.

Aus der Menge des gefundenen Kupfers x kann man die Menge des Zuckers y nach der Formel:

$$y = 0{\cdot}7001 + 0{\cdot}55537\,x - 0{\cdot}001538\,x^2$$

ermitteln.

Diese Formel liegt auch der Allihnschen Tabelle zugrunde.

Zur Bestimmung des Rohrzuckers, der Fehlingsche Lösung nicht reduziert, muß derselbe zuerst invertiert werden.

100 cm^3 1%iger Rohrzuckerlösung wurden in einem markierten 250 cm^3-Kolben eine halbe Stunde mit 30 cm^3 $^1/_{10}$ normaler Salzsäure im Wasserbad erhitzt, darauf abgekühlt, mit 30 cm^3 $^1/_{10}$ normaler Kalilauge neutralisiert und auf 250 cm^3 aufgefüllt.

50 cm^3 dieser Invertzuckerlösung wurden mit 50 cm^3 Fehlingscher Lösung zwei Minuten lang gekocht. Die aus der abgeschiedenen Kupfermenge ermittelte Menge Invertzucker mit 0·95 multipliziert, gibt die Menge des vorher vorhandenen Rohrzuckers an.

Hat man, wie im vorliegenden Falle, ein Gemisch von Fruktose und Rohrzucker, so muß man zwei Bestimmungen ausführen:

a) Die Bestimmung der Fruktose und b) nach Inversion die Bestimmung des Rohrzuckers + Fruktose.

Die Differenz von a und b ergibt die Menge des invertierten Rohrzuckers.

6. Pflanzenschleime. Neben den Zuckerarten haben fast alle Untersucher in den verschiedenen Mannen außer Stärke noch andere Kohlehydrate gefunden, die sie bald als Pflanzenschleime, bald als Dextrine bezeichnen. Durch das Studium der Literatur und durch meine eigenen Untersuchungen bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, daß es besser ist, die Bezeichnung Dextrin zu vermeiden und dafür den freilich recht unbestimmten und allgemeinen Begriff Pflanzenschleim anzuwenden. Diese Bezeichnung ist vorläufig noch eine äußerst vieldeutige, indem darunter eine ganze Anzahl von Substanzen, die noch einer näheren Indentifizierung harren, begriffen wird. Es sind bis jetzt noch keine festen Grenzen zwischen Pflanzenschleim im engeren Sinne, Pflanzengummi und Pektinstoffen zu ziehen. Angehörige sowohl der einen wie der anderen Körperklasse können nämlich durch Oxydation mit Salpetersäure, oder durch Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren, in Zucker übergeführt werden und sind diese Reaktionen die einzigen bis jetzt zur Charakterisierung bekannten.

Der Chemiker versteht bekanntlich unter der Bezeichnung *Dextrine* Kunstprodukte, die bei der Umwandlung von

Stärke in Glykose als Zwischenglieder erhalten werden. Aus den Pflanzen sind Stoffe, die als solche Dextrine angesprochen werden könnten, meines Wissens nicht nachgewiesen, obgleich die Möglichkeit der Entstehung nicht geleugnet werden soll.

Die Substanzen, die ich also als Pflanzenschleime bezeichnen möchte, haben mir mancherlei Schwierigkeiten gemacht, da ich sie zuweilen in nur sehr geringen Mengen erhielt und aus Mangel an Material von Versuchen zu einer Reindarstellung (Lösen in Wasser und Ausfällen mit Alkohol oder mit Bleiacetat) bald Abstand nehmen mußte. Ich habe aber wenigstens gruppieren können durch Behandlung mit Salpetersäure, je nachdem sie Schleimsäure oder Oxalsäure lieferten.

7. Quercit soll von Ludwig[62]) in der Manna von *Quercus Vallonea* Kotschy aufgefunden sein, indem er in geringer Menge aus den beigemischten Eichenblattpartikeln durch Alkohol ausgezogen wäre. Er erhielt ihn beim Eindampfen des alkoholischen Auszuges in Form kleiner Kristalle. Ich habe solche Kristalle nicht beobachten können, vielmehr bestand der Rückstand der alkoholischen Extraktion ausschließlich aus Rohrzucker und Traubenzucker.

Für die Identifizierung kämen folgende Eigenschaften des Quercits in Betracht: Monokline Prismen vom Schmelzpunkt 225°. Löslich in Wasser, schwer löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Er vergärt nicht mit Hefe. Gibt bei Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon.

8. Chlorophyll und Pflanzenwachs fanden sich in einigen Mannasorten, jedoch in so geringer Menge, daß von einer quantitativen Bestimmung Abstand genommen werden mußte.

9. Die Mineralbestandteile wurden in gewohnter Art und Weise durch Veraschung einer bei 100—115° getrockneten Probe bestimmt.

Selbstredend mußte ich bei der Untersuchung der hier in Frage kommenden Mannasorten auf die sämtlichen vorstehenden Bestandteile Rücksicht nehmen, und es ergab sich dabei zur Untersuchung das von mir angewandte Schema, das in einzelnen Fällen allerdings etwas modifiziert werden mußte, respektive vereinfacht werden konnte.

Allgemeiner Gang zur Untersuchung der nachfolgenden Mannasorten.

1. Bestimmung der Feuchtigkeit.
2. Bestimmung des Aschengehaltes.
3. Bestimmung der in Alkohol löslichen Bestandteile.
4. Bestimmung der in Alkohol unlöslichen, in Wasser löslichen Bestandteile.
5. Bestimmung und mikroskopische Untersuchung des in 3. und 4. unlöslichen Rückstandes.

1. Bestimmung der Feuchtigkeit.

Die erhaltenen Resultate waren von verhältnismäßig geringem Wert, da das mir zur Verfügung stehende Material meist schon vor einigen Jahren gesammelt, und seither in der Sammlung gestanden hatte. Immerhin durfte die Untersuchung nicht unterlassen werden, schon weil die erhaltenen Zahlen zur Komplettierung der prozentualen Zusammensetzung nötig waren und ebenso zur Vergleichung mit den Resultaten anderer Analysen dienten.

Es wurden jeweilen der in Frage kommenden Manna verschiedene Durchschnittsproben entnommen und dieselben gepulvert bei 115 bis 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Wo ein Pulvern infolge der starken Klebrigkeit nicht angängig war, wurden die Proben mit ausgeglühtem, reinen Seesand vermischt und in der Achatschale verrieben, bis eine homogene, körnige Masse ohne Klumpen entstand.

2. Bestimmung des Aschengehaltes.

Derselbe läßt auf die Reinheit des Materiales weitgehende Schlüsse zu, indem künstliche Beimengungen mineralischen Ursprunges schon durch einen außergewöhnlich hohen Aschengehalt der Proben sich zu erkennen gaben.

Da bei den unverfälschten Mannasorten der Aschengehalt nur äußerst gering war, und mir ferner nicht viel Material zur Verfügung stand, konnte ich keine Veraschungen im großen vornehmen und mußte daher auf eine genauere Analyse der Aschen verzichten. Qualitativ ließen sich jedoch in allen: Alkalien, alkalische Erden, Phosphorsäure und Eisen nachweisen. Außergewöhnliche Bestandteile, die in einem Falle auftraten, finden sich bei der speziellen Untersuchung angegeben (Gips). Bei der Veraschung war mit Vorsicht zu verfahren, da die Manna leicht schmolz, sich zusammenballte und dann unverbrannte Partikel eingeschlossen wurden, andererseits durfte die Temperatur nicht zu hoch gesteigert werden, damit sich die Alkalisalze nicht verflüchtigten. Es galt also auch hier möglichst feine Verteilung zu erzielen; am besten gelang dies durch häufiges Umrühren mit einem dicken Platindraht, der mit der Platinschale tariert war.

3. Bestimmung der alkohollöslichen Bestandteile.

Zu diesem Zwecke wurde eine bestimmte Menge lufttrockener Manna in ein getrocknetes und gewogenes Säckchen aus Filtrierpapier eingefüllt, dasselbe mit Blumendraht zugebunden und im Soxhletschen Extraktionsapparat im Wasserbade mit 95%igem Alkohol die Manna erschöpfend extrahiert.

Diese Art und Weise der Extraktion hat gegenüber der von Ludwig angegebenen (häufiges Ausziehen mit frischem Alkohol) den Vorteil, daß man mit sehr geringen Mengen Alkohol auskommt.

Das Ende der Operation wurde durch einen, dem Aufsatze entnommenen Tropfen des abfließenden Alkohols erkannt, der beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen darf. Man ist so auf alle Fälle gesichert, daß die Extraktion erschöpfend war, wozu vier bis sechs Tage benötigt wurden.

Der alkoholische Auszug wurde nun eingedampft und der resultierende Sirup im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, sodann zur Bestimmung des Zuckers in Wasser gelöst, wobei sich auch zugleich etwa vorhandenes Chlorophyll und Pflanzenfett abschieden.

Ich ließ die Sirupe gewöhnlich vor der weiteren Verarbeitung erst einige Zeit lang, mindestens 14 Tage, einige aber selbst bis sechs Wochen stehen, da ich auf die Möglichkeit kristallinischer Ausscheidungen rechnete, vor allen Dingen hätte auf diese Weise etwa vorhandener Mannit nachgewiesen werden können.

Obgleich dies bei Winterkälte stattfand, somit die Chancen für die Kristallisation äußerst günstig gewesen wären, schied doch kein einziger der von mir hergestellten alkoholischen Auszüge Mannit ab. Zur Sicherheit wurden noch spezielle Prüfungen (wie angegeben) auf diesen Zucker angestellt, jedoch mit negativem Erfolge. Es konnte so in sämtlichen von mir untersuchten Mannaproben die völlige Abwesenheit von Mannit konstatiert werden.

Der Sirup konnte nun noch folgende Substanzen enthalten: Glykose, Rohrzucker, Trehalose, Melitose (Raffinose), Melezitose und eventuell etwas Schleim.

Den weiteren Gang der Untersuchung dieses Extraktes kann ich hier nicht erörtern, da derselbe für jede Manna individuell ist und verweise ich deshalb auf den speziellen Teil.

4. Bestimmung der in Alkohol unlöslichen, in Wasser löslichen Bestandteile.

Der von der alkoholischen Extraktion hinterbliebene Rückstand wurde getrocknet und zur Kontrolle gewogen, dann aus dem Filtersäckchen herausgeschüttet und einige Zeit lang mit kaltem Wasser behandelt, das Wasser auf ein Filter abdekantiert und diese Operation ebenfalls bis zur Erschöpfung wiederholt. Die schnellere und einfachere Methode, den Rückstand mit Wasser auszukochen, konnte nicht benützt werden, weil sonst, wie mich Versuche lehrten, die meist vorhandene Stärke verkleisterte und den ohnehin schon schwer filtrierbaren, schleimigen Auszug unfiltrierbar gemacht haben würde.

Die vereinigten wässerigen Auszüge wurden nun im Vakuum eingedampft, um hydrolytische Spaltungen zu vermeiden, und die entstehenden Sirupe, resp. Schleime, nach dem Trocknen und Wägen weiter untersucht. Diese Schleime waren fast durchwegs durch neutrales Bleiacetat stark fällbar, woraus sich die Anwesenheit von *Pflanzenschleim* folgern ließ. Der bleihaltige Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom gebildeten Bleisulfid abfiltriert, das Filtrat konzentriert und mit Salpetersäure oxydiert. Es entstand dann je nach der Natur des Schleimes Schleimsäure oder Oxalsäure. Beim Erkalten schied sich die Schleimsäure in Form eines kristallinischen Pulvers ab, das in kaltem Wasser und in Alkohol unlöslich ist. Durch Bestimmung des Schmelzpunktes = 213° (bei schnellem Erhitzen) konnte sie identifiziert werden. Die Oxalsäure wurde einfach in bekannter Weise mit Calciumchlorid nachgewiesen.

5. Bestimmung des in drei und vier unlöslichen Rückstandes.

Der nach Ausziehen mit Wasser auf dem Filter hinterbliebene Rückstand wurde nun im Dampftrockenschrank getrocknet und gewogen. In einzelnen Fällen hinterblieb nichts, die Manna war durch die vorhergehenden Behandlungen völlig gelöst worden. Bei dem Rückstande handelte es sich um pflanzliche und mineralische Verunreinigungen, sowie Beimengungen. Er wurde einer *mikroskopischen* und *makroskopischen* Untersuchung unterworfen.

a) *Makroskopisch* ließen sich gewöhnlich noch Holzstückchen, die in der Manna eingeschlossen gewesen waren, Blattpartikeln und andere Pflanzenreste, in einem Falle auch Gipsblättchen unterscheiden, bei Trehala auch tierische Reste.

b) Das *mikroskopische* Bild zeigte natürlich die schon makroskopisch entdeckten Bestandteile in verstärktem Maße, daneben noch Pflanzenhaare, meist auch Stärkekörner, deren Form und Größe in einigen Fällen die Bestimmung ihrer Abstammung ermöglichte.

Uebersicht der untersuchten Mannasorten.

Man kann dieselben nach ihrer Zusammensetzung in folgende Abteilungen gruppieren:

1. Keinen Rohrzucker und keinen Traubenzucker enthaltend: Manna von Echinops persicus Fisch. = *Trehala.*

2. Nur Rohrzucker, keinen Traubenzucker enthaltend: Manna von Alhagi Maurorum = *Terendschabin, Tabaschir.*

3. Rohrzucker und Traubenzucker enthaltend: Manna von Salix fragilis L. = *Bide-Khecht;*

Manna von Quercus Vallonia = *Gueze-elefi;*

Manna von Cotoneaster nummularia = *Schir-Khist.*

4. Rohrzucker, Traubenzucker und Melitose enthaltend: Manna von Eucalyptus pulverulenta Sims;
Manna von Eucalyptus Gunnii var. rubida.

I. Trehala.

An die Spitze meiner Arbeit habe ich einen Körper zu stellen, der streng genommen keine Manna ist, wenn wir darunter nur süßschmeckende Pflanzenexsudate verstehen, von dem es aber, seit man ihn kennt, gebräuchlich ist, ihn mit der Manna zusammen abzuhandeln.

Es ist der als Trehala (arabisch: scheker al aschaar, persisch: Scheker-thigal*), Manna von Echinops persicus Fisch. bezeichnete Körper. Unter ersteren beiden Namen kommt auf den persischen Märkten eine allgemein gegen Husten angewandte Substanz vor.

Die persische Pharmakopöe *Tuhfet al mumenin* [28]) nennt es die Hülle eines Tieres, der Fliege ähnlich, welches an den Stacheln einer Pflanze wie die Seidenraupe aus Schleim sein Haus webt und darin stirbt. »Est emolliens et leniens acrimoniorum et ardoris humorum utile contra siccitatem pectoris et tussim.«

Der Karmelitermönch Angelus[2]) gibt uns in seiner lateinischen Uebersetzung der Pharmacopoea Persica aus dem Jahre 1681 folgende Beschreibung der Trehala: »Est autem istud medicamentum veluti tragea ex nucleo pistacii integro confecta, nam revera saccarum istud exterius corrugatum et agglomeratum adhaeret cuidam nucleo, in quo non fructus, sed vermiculus quidam nigricans (Persice C-hezou-Kek) bombicis instar reconditur et moritur.«

Genauere Nachrichten über das Vorkommen der Trehala verdanken wir Haussknecht[46]) (1870). Nach ihm kommt die Droge in den unbebauten Steppen von Teheran und Kuum vor, außerdem im westlichen Persien. Er nimmt an, daß die Larve im Innern des Echinopsstengels oder Blütenkörbchens lebt, später nach Außen geht und den Cocon bildet, in dem sie ihre Verwandlung durchmacht.

Die Droge besteht also aus den eigentümlichen Cocons, die die Larve eines Käfers an den Stengeln und Blütenköpfen verschiedener Echinopsarten erzeugt. Diese Cocons stellen eine feste harte Hülle dar, von rundlich-ovaler Form, in einer durchschnittlichen Länge von 18 bis 20 mm, Dicke der Wandung 2 bis 4 mm.

Sie sind von gelblich-weißer Färbung, außen höckerig, innen glatt, und mit einer feinen, seidigen Hülle ausgekleidet. Der Geschmack ist fade und süßlich. — An der einen Seite finden wir eine Längsfurche, hervorgebracht durch den

*) Beides bedeutet Tierzucker.

Stengel, an dem der Cocon befestigt war. Die Breite dieser Furche, und Vergleiche mit Exemplaren von Echinops persicus, die ich hier aus dem botanischen Garten der landwirtschaftlichen Schule bekam, lassen erkennen, daß es fast ausschließlich die Stiele der Blütenkörbchen sind, an denen die Cocons sitzen. Meist haben sie an dem einen der beiden Enden der Längsachse eine unregelmäßig runde Oeffnung, durch die der Käfer ausgeschlüpft ist. Bricht man eine Anzahl noch ungeöffneter Cocons auf, so kann man in ihnen nicht selten den völlig ausgebildeten Käfer finden. Nach den Untersuchungen von Frauenfeld werden die Cocons durch die Larve des *Larinus maculatus Faldermann* gebildet. Guibourt[37]) nennt ihn *Larinus nidificans.* Er gehört zur Familie der Rüsselkäfer (Curculionideae). Die Perser nennen ihn »Güldigül«.

Eine eingehende Beschreibung der Droge und des Käfers, sowie reichliche weitere Literaturangaben finden sich bei Hanbury.[40]). Er nennt ferner ein anderes Produkt derselben Provenienz, von honigartiger Konsistenz und dunkler Farbe. Es stammt ebenfalls wie die Trehala von persischen Echinopsarten her und wird durch den Stich der *Larinus mellificus Jeckel* erzeugt. Es scheint sich jedoch in diesem Fall um ein tatsächliches, süßes Pflanzenexsudat zu handeln. Ueber die Verwendung dieses Exsudates fehlen nähere Angaben.

Die erste chemische Untersuchung der Trehala verdanken wir Guibourt[38]), dessen Resultate ich in der nachfolgenden Tabelle anführe. Er entdeckte in der Trehala einen eigentümlichen Zucker, der von Berthelot[10]) weiter untersucht und nach dem Ausgangsmaterial als *Trehalose* bezeichnet wurde. Der ebenfalls in der Trehala gefundene Zucker »Tihalin« ist jedenfalls identisch mit der Trehalose (Haussknecht).

Seitdem hat man die Trehalose außer aus diesem Material tierischen Ursprunges ausschließlich aus Pilzen gewonnen und dann als *Mycose* bezeichnet. Es ist nicht uninteressant, daran zu erinnern, daß die Pilze auch sonst bezüglich ihrer Bestandteile Analogien mit der Zusammensetzung des tierischen Körpers zeigen, wurde doch besonders von Winterstein[103/4]) nachgewiesen, daß die Wände der Pilzhyphen zum Teil aus Chitin bestehen, demselben Stoff, der die Hautbedeckung der Insekten bildet. Wir können die Trehalose diesem Befunde anreihen als einen Zucker, der ein Produkt eines Käfers ist und sich außerdem in Pilzen findet.

Später wurde die Trehalamanna von Apping[4]) wieder untersucht. Die Resultate meiner Untersuchung stimmen mit den seinigen gut überein, wie nachstehende Tabelle zeigt:

	Guibourt	Apping	Ebert
Feuchtigkeit	—	10·78	11·08
Asche	—	2·79	2·61
Fett und Chlorophyll . .	—	0·16	Spuren
Trehalose	28·80	23·84	17·50
Schleim	4·66	18·58	27·08
Stärkezellulose	66·54	24·90	31·75
Rückstand	—	—	12·78

Den genannten Bestandteilen ist noch anzuschließen *Gerbstoff*, den Apping in Spuren gefunden hat und den auch ich durch Versetzen eines wässerigen Auszuges der Droge mit Eisenchlorid nachweisen konnte.

Ferner ist bezüglich der Tabelle noch anzumerken: Wenn man den alkoholischen Auszug verdunstet, scheiden sich Tröpfchen ab, die von Apping als Fett und Chlorophyll in Rechnung gestellt wurden. Bei mir waren es unwägbare Spuren von braungelber Farbe, also ohne Chlorophyll. Daß letzteres aus den Pflanzenresten stammen müßte, die, wie ich noch zeigen werde, in der Droge vorkommen, ist wohl sicher.

Feuchtigkeit und Aschengehalt.

1·0530 g fein gepulverte Substanz, bei 110 bis 115° getrocknet bis zum konstanten Gewicht, verloren an Feuchtigkeit 0·1167 g entsprechend 11·08%.

Die restierende Menge Substanz = 0·9363 g wurde zur Aschenbestimmung auf die angegebene Weise benutzt und hinterließ 0·0244 g Asche = 2·61%.

Alkoholischer Auszug.

10·06 g Trehalamanna wurden im Soxhlet mit Alkohol erschöpfend extrahiert, wodurch 1·76 g in Lösung gingen, entsprechend 17·50% der angewandten Manna. Der alkoholische Auszug lieferte einen hellgelb gefärbten Sirup, der nach kurzem Stehen sich völlig in ein kristallinisches Magma verwandelte. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurden schöne Kristalle in büscheligen Drusen erhalten, vom Schmelzpunkt 121°. Sie waren von süßem Geschmack. Die wässerige Lösung reduziert Fehlingsche Lösung erst nach Inversion mit Salzsäure. Mit Salpetersäure oxydiert, lieferten die Kristalle Oxalsäure (als Calciumoxalat bestimmt). Sie wurden dergestalt als Trehalose identifiziert.

Wässeriger Auszug.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand der Trehalamanna, im Gewicht von 8·30 g, entsprechend 82·50% der angewandten Substanz, wurde nun mit kaltem Wasser erschöpft.

Die vereinigten wässerigen Auszüge lieferten nach dem Eindampfen einen schleimigen Rückstand, der bei 100° getrocknet 27·08% Trockensubstanz enthielt. Dieser Rückstand bestand aus Pflanzenschleim, er war aus der wässerigen Lösung sowohl durch Alkohol, als auch durch ammoniakalisches Bleiacetat fällbar. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstand Schleimsäure, die auf die im allgemeinen Teile angegebene Art und Weise erkannt wurde.

Untersuchung des Rückstandes.

Der mit Wasser extrahierte Rückstand zeigte nach dem Trocknen bei 100° noch ein Gewicht von 4·48 g, entsprach somit 44·53% der angewandten Manna. Einen Teil des Rückstandes bildeten die schon eingangs erwähnten Coconfäden. Unter dem Mikroskop fanden sich neben wenig Pflanzenresten hauptsächlich Körnchen von nicht ganz regelmäßig eiförmiger bis runder Gestalt. Hie und da lassen dieselben einen einfachen oder gekreuzten Spalt in der Mitte erkennen. Die Oberfläche ist meist nicht ganz glatt, sondern höckerig, einzelne Körner erscheinen wie geschichtet. Ich glaube aber, daß es sich in diesem Falle um eine beim Eintrocknen entstandene Runzelung handelt, eine wirkliche Schichtung werde ich noch später erwähnen.

Sie sind bis 50 μ groß, die kleinsten messen 5 bis 6 μ, dazwischen finden sich alle Uebergänge. Wie die Untersuchung gezeigt hat, sind diese Körner als *Stärke* anzusprechen, unterscheiden sich aber in wesentlichen Punkten von der gewöhnlichen Stärke aus Pflanzen. Diese Stärke, die den Hauptbestandteil des ganzen Rückstandes ausmacht, ist auch schon früheren Bearbeitern dieser Manna aufgefallen. Nach Guibourt färbt sie sich mit Jod stets blau, stimmt also mit der gewöhnlichen Stärke überein, dagegen fällt Guibourt die große Widerstandsfähigkeit dieser Stärke gegenüber Wasser beim Kochen auf. Sie unterscheidet sich dadurch sehr deutlich von der Kartoffel- und Weizenstärke, dagegen vergleicht er sie mit der Stärke von Gerste, Sago und den vereinzelten Stärkekörnern des Tragants. Er gibt den Stärkegehalt der Trehala auf 66·45% an; findet also mehr als Apping und ich fanden.

Apping hat sich verhältnismäßig wenig mit der Stärke der Trehala beschäftigt, er gibt jedoch, übereinstimmend mit meinen Resultaten an, daß sich dieselbe mit wässeriger Jodlösung *rotbraun* färbt, nicht wie Guibourt fand: *blau*- ebenso bekommt Apping bei langer Einwirkung der Jod; lösung eine violette Färbung der Stärke.

Nach Arthur Meyer[66]) besteht die Stärke überhaupt:

1. aus *Amylose*, das ist der in Wasser lösliche Bestandteil, der sich mit Jod blau färbt, und

2. aus *Amylodextrin*, das in kaltem Wasser unlöslich und in warmem Wasser schwer löslich ist. Es färbt sich mit Jod braun.

Auf den relativen Mengenverhältnissen dieser beiden Komponenten beruht das Verhalten der Stärke zu Jod.

Ich gehe nun zu meinen eigenen Versuchen über und bespreche zunächst die Erscheinungen, die ich bei der Behandlung der Trehalastärke mit heißem Wasser beobachten konnte. Nach dem Erwärmen des Rückstandes mit Wasser auf dem Wasserbad (90°) konnte ich bei der nachfolgenden mikroskopischen Untersuchung feststellen, daß die Stärkekörner ihre Form und ihr Aussehen durchaus bewahrt haben. Nur ganz selten findet man Körner, die am Rande aufgequollen aussehen. Der Spalt, die feine Runzelung mancher Körner (dies ist besonders zu beobachten) und die Größe derselben bleiben unverändert. Von dem sehr starken Aufquellen, wie es ja sonst für Stärke geradezu charakteristisch ist, ist keine Rede. Immerhin sieht man bei einigen Körnern, daß sie substanzärmer geworden sind, sie sehen durchscheinender aus, und das wird durch das Verhalten gegen Jod bestärkt.

Es erschien mir wünschenswert zu ermitteln, wie viel von der Trehalastärke beim Kochen mit Wasser in Lösung geht, im Vergleich zu einigen anderen Stärkesorten. Da aber die letzteren absolut rein waren, die Trehalastärke jedoch in dem mit Alkohol und Wasser ausgezogenen Rückstand der Manna enthalten und infolgedessen noch mit den schon genannten pflanzlichen Beimischungen verunreinigt war, so mußte sie durch Auslesen der fremden Bestandteile, Schlämmen und endlich Extraktion mit 30%igem Alkohol, der auch die letzten Spuren etwa noch vorhandenen Pflanzenschleimes leicht löst, möglichst gereinigt werden. Sie hinterblieb dann in Form eines gelblich-weißen Pulvers. Ich wählte zum Vergleich Reisstärke und den interessanten japanischen Klebreis, dessen Körner zum größten Teil aus Amylodextrin bestehen (Meyer[67]).

Ich will bei Letzterem noch bemerken, daß nicht reines Stärkemehl wie bei der anderen Versuchssorte zur Verwendung kam, sondern daß die ganzen Endosperme der Früchte gepulvert waren. Der Gehalt des Reisendosperms beträgt nach König[54]) durchschnittlich 77·8% an Stärkemehl. Ich habe dies bei der Berechnung der Resultate berücksichtigt.

Je 2 g der genannten Stärkesorte wurden mit 500 cm^3 destillierten Wassers sorgfältig angerührt und drei Stunden lang auf dem Wasserbade bei 90° erwärmt, unter häufigem Umschütteln, um ein Festsetzen am Boden zu vermeiden.

Ich bekam so ganz gleichmäßige Kleister, die nach dem Absetzen filtriert wurden. Von den klaren Filtraten wurden

je 50 cm^3 zur Trockne gedampft und die Trockenrückstände gewogen. Es zeigte sich, daß von

Trehalastärke je 1·230 g = 61·50%
Reisstärke je 0·985 g = 49·25%
Klebreisstärke je 0·455 g = 29·24%*)

in Lösung gegangen waren.

Diese Versuche bewiesen, daß von der Trehalastärke sich am meisten gelöst hatte. Kleine Fehler, die dadurch entstehen könnten, daß die Trehalastärke nicht ganz rein war, wie ja auch der Klebreis, können den Befund nicht wesentlich beeinflußt haben. Das Resultat war sehr auffallend, denn der Rückstand der heißen Extraktion mit Wasser erschien bei der Trehalastärke viel substanzreicher als bei den anderen, von deren stark aufgequollenen Körnern nur zarte, durchsichtige Skelette übrig blieben.

Die unveränderten Trehalastärkekörner färbten sich mit verdünnter Jod-Jodkalilösung und Jodwasser zuerst rein braun und später rotviolett. Wandte ich konzentrierte Jod-Jodkalilösung an, so war die Färbung so intensiv, daß die Körner schwarz wurden und Einzelheiten nicht mehr zu erkennen waren. Beobachtet man solche Körner aber unter dem Mikroskop bei sehr starkem Licht mit ganz geöffneter Irisblende, so sieht man, daß auch diese Körner rotviolett sind. Dieser Befund stimmte also mit demjenigen von Apping überein, nicht aber mit Guibourts Resultat.

Stärkekörner, die, wie oben beschrieben, im Wasserbade extrahiert waren, zeigten qualitativ dasselbe Verhalten, nur waren die Färbungen heller, weil das Korn substanzärmer geworden ist, ferner war die Braunfärbung ausgesprochener wie die violette. Es schien also, daß derjenige Bestandteil, der bei den ungekochten Körnern die Violettfärbung hervorrief, durch das Auskochen zum Teil entfernt worden war. Das wurde bestätigt durch die Untersuchung des abfiltrierten Kleisters der im Wasserbad erwärmten Körner. Er wurde sowohl mit Jod-Jodkali, wie auch schon mit Jodwasser blauviolett, fast blau.

Ich habe die anderen, oben erwähnten Stärkesorten ebenfalls untersucht und auf gleiche Weise wie die Trehala behandelt, und lasse die gefundenen Resultate hier folgen:

	Kartoffel	Reis	Klebreis	Trehala
a) Filtrat:	blau	blau	rotviolett-rotbraun	violett
b) Rückstand:	blauviolett	violett	rotviolett-rotbraun	braun-braunviolett

*) Diese Zahl wurde gefunden unter Berücksichtigung, daß 77·8% Stärke im Korn enthalten sind, wobei freilich außer Beachtung bleibt, daß von den übrigen Bestandteilen des Kornes sich auch etwas gelöst haben kann.

Es geht aus dieser Tabelle und den vorher mitgeteilten Beobachtungen ohne weiteres hervor, daß die Trehalastärke den mit Jod sich braunfärbenden, bisher selten beobachteten *roten* Stärkesorten anzugliedern ist. Solche Stärke ist gefunden worden in: Iris germanica, Panicum miliaceum var. canditum glutinosum, Sorghum vulgare var. glutinosum, Goodyera repens, discolor, Malaxis monophyllos, Epipogium Gmelini, Serapias Lingua, Phalaenopsis grandiflora, Schilleriana, Stanhopea oculata, Chelidonium majus, Acer Pseudoplatanus, Monotropa Hypopytis, Gentiana lutea, Swertia perennis.

Die soeben mitgeteilten Beobachtungen an der Trehalastärke geben uns eine Vorstellung von ihrer Zusammensetzung. Sie besteht also hauptsächlich aus dem mit Jod sich braunfärbenden Bestandteil, den wir als *Amylodextrin* bezeichnen müssen, der sich in Wasser (auch in heißem) schwerer löst wie der andere, der mit Jod blau wird und der in den Körnern in geringerer Menge vorhanden ist. Den letzteren Bestandteil bezeichnen wir als *Amylose*. Aus dem Mengenverhältnis dieser beiden Substanzen geht hervor, daß die Stärkekörner mit Jodreagenzien zuerst braun und später, nach mehreren Minuten, violett werden.

Ich konnte beide Bestandteile einigermaßen trennen durch Behandlung mit heißem Wasser.

In dem Rückstand war die braune Farbe viel ausgesprochener, die filtrierte Lösung wurde sofort schön violett. Dieser violette und nicht rein blaue Ton dürfte immerhin dafür sprechen, daß auch von dem braunen Bestandteil, dem Amlylodextrin, sich etwas gelöst hatte.

Schließlich kochte ich eine Probe der auf dem oben angegebenen Wege möglichst gereinigten Stärke mit 5%iger Salzsäure und wusch die Säure völlig mit Wasser weg. Es hinterblieben von den Stärkekörnern ganz durchsichtige Skelette, von der Größe der Körner, die zuweilen einige Schichten erkennen ließen. Mit Jodwasser behandelt, blieben die meisten farblos, nur einige wurden hellbraun, ganz vereinzelt konnte man auch eine schwachviolette Färbung erkennen. Beide Farbentöne vertiefen sich um ein Geringes mit Jodjodkalium. Es geht hieraus hervor, daß die Amylose und das Amylodextrin gelöst wurden und sich jedenfalls in Zucker verwandelt haben.

Dieser Befund scheint bei der Trehala nach mehreren Richtungen bemerkenswert. Wir haben die Frage aufzuwerfen, ob diese Stärke ein Produkt des Tieres ist, oder ob sie aus der Pflanze stammt. Das erstere erscheint durchaus unwahrscheinlich, denn wir kennen kein Tier, welches Stärke erzeugt.

Das von Virchow in krankhaften Geweben nachgewiesene Amyloid kann nicht hierher gehören, da es mit

Jod-Jodkali braun und erst mit Jod-Schwefelsäure violett wird, sich also mehr wie Zellulose verhält. Es bleibt also nur die Möglichkeit, daß die Trehalastärke pflanzlichen Ursprunges ist, und vermutlich aus Echinops persicus stammt, auf dem das Tier lebt. Doch auch dies ist nicht ohne weiteres einleuchtend, denn es ist ja bekannt, daß die Kompositen, zu denen die Echinopsarten gehören, eine derjenigen Pflanzenfamilien sind, die keine Stärke enthalten, sondern dafür in der Regel *Inulin*. Trotzdem habe ich die Pflanze doch mikroskopisch auf Stärke untersucht und darin solche gefunden.

Ich hatte erstens abgestorbene Exemplare vom Herbst 1905 zur Verfügung.*) In denselben fanden sich Stärkekörnchen, die sich braun bis braunviolett färbten, überall im Parenchym, besonders in der sekundären Rinde. Am reichlichsten waren sie im Blütenboden vorhanden. Im Embryo fehlten sie ganz. Zweitens untersuchte ich junge Pflanzen vom Mai 1906, die ebensolche Körnchen in der sekundären Rinde der Wurzel und Achse enthielten. Von diesen mit Jodlösung braun werdenden unterschieden sich deutlich andere in der Stärkescheide des Stengels, die sich mit Jod blau färbten.

Offenbar werden die letzteren rasch wieder gelöst und beim Aufbau der Rinde weiter verwendet. Wir haben sie als *transitorische* Stärke zu bezeichnen. Dieses Vorkommen ist ein ganz allgemeines. Die mit Jod braunviolett werdenden Stärkekörnchen könnte man wohl für dieselben halten, die sich in der Trehala finden, wenn sie nicht sehr viel kleiner wären. Sie messen immer nur einige Mikromillimeter. In einigen Fällen waren sie so klein, daß ich sie erst auffand, wenn ich die Schnitte mit Chloralhydrat behandelte; dadurch quellen die Stärkekörner auf und lassen sich dann durch ihre Färbung mit Jod erkennen.

Während also die Stärke in der Pflanze chemisch anscheinend mit derjenigen in der Trehala übereinstimmt, ist dies bezüglich der Größe nicht der Fall. Ich kann nur annehmen, daß die Stärkekörner in der Heimat der Pflanze unter günstigen Vegetationsbedingungen reichlicher und größer sind als in Zürich.

Daran, daß das Tier viel kleine Körnchen verklebt und so die großen bildet, ist nicht zu denken, denn sie machen einen durchaus einheitlichen Eindruck. Es erscheint mir daher am wahrscheinlichsten, daß das Tier stärkereiche Teile der Pflanze frißt, und mit den Stärkekörnern seinen Cocon baut. Ich möchte in dieser Beziehung noch darauf aufmerksam machen, daß, wie ich schon erwähnte, die Körnchen

*) Aus dem hiesigen botanischen Garten.

der Trehalastärke nicht so glatt sind, wie wir es sonst gewohnt sind, sondern meist etwas höckerig und zuweilen sogar wie korrodiert aussehen. Man könnte sich also wohl vorstellen, daß sie im Körper des Tieres, bevor sie von demselben zum Bau des Cocons wieder ausgespieen werden, durch fermentative Wirkung des Speichels, resp. Magensaftes, eine gewisse Veränderung, resp. teilweise Lösung erleiden.

Diese Ansicht steht im Widerspruch mit derjenigen Appings. Er konnte in der Pflanze selbst keine Stärke nachweisen und hält es infolgedessen für nicht erwiesen, daß die Larve die Stärke aus der Pflanze bezieht. Das glaube ich in Obigem widerlegt zu haben. Im Ferneren nimmt Apping an, daß die Larve die Pflanze nur benage, um ihren Cocon daran zu befestigen, indem der ausgenagte Teil des Stengels gleichsam einen Teil der Wandung des Cocons bildet. Die Larve würde also damit lediglich an Material sparen, wie er sich ausdrückt. Das stimmt jedoch mit dem von mir gemachten Befund nicht überein, denn die mir vorliegenden Cocons sind in ihrer Seitenwandung völlig geschlossen, keiner läßt etwas davon erkennen, daß er in einer ausgenagten Höhlung des dicken Stengels befestigt war, vielmehr zeigen die meisten, daß sie, wie ich schon in der Beschreibung mitteilte, an ganz dünnen Stengeln, (ich wies nach, daß es sich um die Stiele der Blütenkörbchen handelt), befestigt sind.

Die in der Trehalamanna vorhandenen pflanzlichen Reste bestimmte ich folgendermaßen:

Nachdem ich den Rückstand mit 5%iger Salzsäure einige Zeit gekocht hatte, um die Stärke zu beseitigen, ließ ich in einem Spitzkelch absitzen und untersuchte sodann mikroskopisch. Ich hatte, wie schon anfangs erwähnt, nur die Cocons benutzt und die Stengelteile vorher völlig entfernt, die Resultate der mikroskopischen Untersuchung beziehen sich daher nur auf Pflanzenreste, die von der äußeren gewölbten Seite des Cocons stammen. Es fanden sich Bruchstücke von Gefäßen, dünne Fasern, Parenchym, teilweise verholzt und getüpfelt, und endlich kleine Steinzellen, alles Gewebeelemente, die auch im Stengel von Echinops persicus vorkommen.

II. Terendschabin.

Manna von Hedysarum Alhagi (Alhagi Maurorum, A. camelorum), pers. Taryngiabin = Feuchthonig, ist ziemlich verbreitet über das ganze persische Reich. Geschichtliche Daten darüber finden wir bei Avicenna[5]), Rhazes[87]), Prosper Alpini[83]) u. a. Ich bin schon in der Einleitung darauf eingegangen. Jedenfalls ist diese Manna eine der am frühesten in der Literatur zu erkennenden.

Nach Polak[81]) ist das Hauptproduktionsgebiet dafür die Provinz Khorossan, daher rührt auch die öfters angewandte Bezeichnung: *Terendschabin Khorosani*. Nach den Angaben von Schlimmer[92]) soll diese Manna aus den Gegenden um Taebris (Nord-Persien), Bender-Abouscher (Buschir) am persischen Golf, Koom und anderen Orten exportiert werden.

Alhagi Maurorum (Kamelsdorn) kommt in Persien überall vor und dient als Kamelfutter. Die Pflanze liefert aber nur in gewissen Gegenden, und auch dort nur nach großen Hitzeperioden, Manna. Virey[101]) fand sie auch in Hindostan.

Die Manna scheidet sich in Form kleiner Tröpfchen auf den Blättern und Dornen der Pflanze aus. Sie kommt vermischt mit den kleinen Schötchen, Dornen, Stielen, vertrockneten Blüten und Blättern in den Handel.

Landerer[57]) behauptet, daß die Mannaexsudation nur dann stattfinde, wenn die Blätter und Knospen von den Ziegen abgeweidet sind. Schlimmer[92]) vertritt eine andere Meinung, im Gegenteil seien die Hirten durch Gemeindeverordnungen darauf angewiesen, sich mit ihren Herden den Gegenden, wo die Manna liefernde Pflanze vorkomme, entfernt zu halten. Eigentümlich ist, daß die Pflanze, trotz ihrer weiten Verbreitung doch nur in einigen Gegenden Manna produziert, es scheint diese Erscheinung an gewisse Bedingungen der Temperatur und des Bodens geknüpft zu sein.

Diese Manna ist eines der hauptsächlichsten süßen Abführmittel der persischen Aerzte und als solches nach Ibn Baithâr[50]) den alten Arabern schon bekannt gewesen.

Ludwig[62]) fand bei seiner Untersuchung die Alhagimanna wie folgt zusammengesetzt: 1·662% Feuchtigkeit, ca. 35·5% Rohrzucker, 14·7% Dextrin, Spuren von Phosphorsäure, Stärke, Sand.

Daneben fand er noch eine geringe Menge eines nicht näher zu charakterisierenden Zuckers, sowie Spuren eines süßlichen Schleimes.

Das Muster, das mir zur Untersuchung vorlag, bestand aus braunen, trockenen Klümpchen, von unregelmäßiger Gestalt. Die Manna war reichlich untermischt mit den oben genannten Pflanzenpartikeln. Ein Teil ist durchscheinend, körnig, spröde und im Bruch kristallinisch, der andere Teil zäh, weich und amorph.

Die harten Stückchen, die sich leicht aussuchen lassen, haben die Form von hohlen Kügelchen oder Tropfen ; sie sind, wie einzelne Stücke noch zeigen, auf den Dornen erstarrt und erscheinen dadurch wie aufgespießt. Diese Körnchen sind auf der Oberfläche rissig wie Gummi arabicum. Beim

Zerbeißen krachen sie zwischen den Zähnen und schmecken sehr süß. Es lag nahe, dieselben für Rohrzucker anzusprechen, die nachfolgende Untersuchung bestätigte diese Annahme völlig. Ihr Wassergehalt betrug (bei 120° getrocknet) 1·52%. Diese geringe Menge Feuchtigkeit rührt jedoch wahrscheinlich von den anhängenden klebrigen Bestandteilen her, die sich nicht gut völlig entfernen lassen. Der bei 120° getrocknete Zucker löste sich in Wasser leicht, die Lösung reduzierte das Fehlingsche Reagens in der Kälte gar nicht, in der Wärme nur minimal, jedenfalls auch eine Folge der anhängenden amorphen Teile. Nach Inversion der Lösung fand jedoch eine kräftige Reduktion des Fehlingschen Reagens statt.

Die Schmelzpunktbestimmung, zu welchem Zweck einige Körner sauber abgeschabt wurden, um den inneren reineren Kern zu bekommen, ergab einen Wert von 161° (unkorrig.) (Rohrzucker = 160°).

Diese Resultate bestätigten völlig die eingangs ausgesprochene Vermutung, daß die harten Körner aus reinem Rohrzucker bestehen.

Bestimmung von Feuchtigkeit und Aschengehalt.

Der Wassergehalt der nicht ausgelesenen Manna betrug im Durchschnitt aus mehreren Bestimmungen 5·2%.

Der Aschengehalt war 9·35%.

Alkoholischer Auszug.

10·0 g von pflanzlichen Resten möglichst befreite Manna, die aber ein Gemenge der harten Körnchen mit dem amorphen, klebrigen Bestandteilen darstellt, da eine Trennung wegen reichlichen Vorhandenseins zu kleinen Stückchen zerbrochener Körner nicht möglich war, wurde im Soxhlet mit Alkohol erschöpft. Der alkoholische Auszug hinterließ nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels einen dunkelbraunen Sirup, im Gewichte von 4·25 g entsprechend 42·5% der angewandten Manna. Dieser Sirup wurde zur Abscheidung von Chlorophyll und Pflanzenwachs mit Wasser aufgenommen und nach dem Abfiltrieren wieder eingedampft. Der so gewonnene, hellgelb gefärbte Sirup schied auch nach längerem Stehen keine Kristalle aus. Auf dem Filter war neben Chlorophyll auch eine geringe Menge Schleim zurückgeblieben, deshalb wurde der gesamte Filterinhalt*) in wenig heißem Wasser gelöst, mit Alkohol das Chlorophyll entzogen und der auf Alkoholzusatz aus der wässerigen Lösung wieder ausgefallene Schleim abermals in wenig Wasser gelöst.

*) Im Gewicht von 0·05 g = 0·5% der angewendeten Manna.

Die wässerige Lösung reduzierte das Fehlingsche Reagens nicht und war durch Bleiacetat nur in der Wärme fällbar, nachdem mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Essigsäure wieder neutralisiert worden war. Die entstehende weiße Fällung war im Ueberschuß von Essigsäure löslich.

Leider war die Menge des Schleims zu gering, als daß ich ihn hätte weiter charakterisieren können, obschon dies sehr interessant gewesen wäre, da er, wie sein Verhalten zu Bleiacetat zeigte, mit dem gleich zu besprechenden Schleim aus dem wässerigen Auszug nicht identisch ist. Allem Anschein nach ist der Schleim, der sich aus dem alkoholischen Auszug abschied, identisch mit dem von Ludwig gefundenen, der ihn ebenfalls seiner geringen Menge wegen nicht näher bestimmen konnte. Die übrigen Reaktionen der beiden Schleime sind die gleichen.

Der aus dem alkoholischen Extrakt gewonnene, gereinigte Sirup löste sich leicht in Wasser mit trüber gelblicher Farbe, die jedoch bei Behandlung mit etwas Knochenkohle schnell verschwand. Die wässerige Lösung war optisch aktiv: 7 cm^3 dieser Lösung zeigten bei 15° C., bei einer Rohrlänge von 1 dm eine Drehung um 1·6° nach rechts. Beim Eindampfen lieferten diese 7 cm^3 einen Rückstand, bei 120° getrocknet, im Gewicht von 0·151 g.

Hieraus ergibt sich:

$$\alpha_D = \frac{\alpha \,.\, V}{l \,.\, p} = \frac{1{\cdot}6 \,.\, 7}{1 \,.\, 0{\cdot}151} = 74{\cdot}1^0.$$

Dieser Drehungswinkel weicht so unbedeutend von demjenigen des Rohrzuckers unter gleichen Bedingungen ab (= 73·8°), daß ich den Zucker als Rohrzucker ansprechen konnte. Es wurde dies auch durch weitere Reaktionen bestätigt.

Die Menge des Rohrzuckers aus dem Sirup betrug 42·00% der angewandten Manna, bei 120° und im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtkonstanz getrocknet.

Wässeriger Auszug.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand der Alhagimanna wurde nun mit kaltem Wasser erschöpft, die vereinigten wässerigen Auszüge im Vakuum eingedampft. Es resultierte ein geschmackloser Schleim, der neutral reagierend, Fehlingsche Lösung nur in der Wärme schwach reduzierte und durch Bleiacetat ohne weiteres fällbar war. Abfiltriert, hinterließ das Filtrat, nach dem Entbleien mit Schwefelwasserstoff eingedampft, keinen bedeutenden Rückstand. Dieser Schleim war demnach Pflanzenschleim, der bei der Oxydation Oxalsäure, keine Schleimsäure lieferte. Die Oxalsäure

wurde durch Fällung mit Calciumchlorid nachgewiesen. Das Gewicht des Schleimes betrug 2·035 g, entsprechend 20·35% der angewandten Manna.

In Alkohol und Wasser unlöslicher Rückstand.

Der Rückstand zeigte unter dem Mikroskop betrachtet, neben reichlichen Mengen Sandes, viele einzellige, dickwandige Haare und andere pflanzliche Ueberreste, außerdem reichlich Stärkekörner. Dieselben waren rund, meist ohne, selten mit Spalt, ihre Größe schwankte zwischen 28·4 und 34·2 μ. Sie wurden als Weizenstärke identifiziert, die der Manna künstlich zugesetzt war, sei es nun als Verfälschung, sei es um die Manna konsistenter zu machen.

Das vorliegende Muster von Alhagimanna bestand also aus: 42·0% Rohrzucker, 0·5% Chlorophyll und Schleim, 20·35% Pflanzenschleim, 5·2% Feuchtigkeit, 31·95% Rückstand (Stärke, Sand, pflanzliche Reste) = 100·00%.

Villiers, [100]) der seinerzeit die Alhagimanna untersuchte, fand darin *Melezitose* in nicht näher bezeichneter Menge. Er erhielt den Zucker durch Lösen der Manna in der fünffachen Menge ihres Gewichtes Wasser und Einengen der Lösung zur Sirupkonsistenz, es kristallisierte dann nach einiger Zeit die Melezitose aus. Er identifizierte dieselbe durch die optische Aktivität: $\alpha_D = 88{\cdot}51^0$. Neben Rohrzucker fand Villiers darin noch Spuren einer sirupösen Zuckerart, die Fehlingsche Lösung reduzierte.

Dem entgegen steht der Befund Orlows, [73]) der in der Alhagimanna keine Melezitose, sondern statt derselben reichlich Rohrzucker ermittelte, welches Resultat ich durch meine Arbeit bestätigen konnte.

In dem von mir hergestellten alkoholischen Auszug konnte die Melezitose nicht enthalten sein, denn der ermittelte optische Drehungswinkel der Lösung stimmte fast völlig auf Rohrzucker, (er weicht nur um 0·3° ab) während er von demjenigen der Melezitose um 14·4° abweicht.

Ebenso konnte dieser Zucker nicht im wasserlöslichen Teil enthalten sein, da die wässerige Lösung geschmacklos war (Melezitose ist aber fast eben so süß wie Glykose) und ferner durch Bleiacetat fällbar war. (Pflanzenschleim.)

Auffallend ist es, daß in dieser Manna, die nur Rohrzucker enthält, derselbe das eine Mal deutlich kristallisiert und rein in den Körnchen, das andere Mal amorph in den weichen Massen vorkommt. Offenbar sind die Körnchen beim allmählichen Verdunsten des Wassers auskristallisiert und der übrigbleibende Sirup, der aus Rohrzucker, Schleim und Wasser bestand, ist vielleicht unter Beihilfe von Tau

von ihnen abgeflossen. So dürfte es sich erklären, daß man zuweilen an den Dornen die Körnchen aus kristallisiertem Rohrzucker mit nur ganz wenig anhaftender, weicher Masse findet.

III. Manna von Salix fragilis L.

(Bide-Khecht.)

Wird nach Polak [81]) im Spätsommer von den Blättern der *Salix fragilis* ausgeschwitzt. Diese Weide ist um die genannte Zeit ein Lieblingsaufenthalt der Bienen, die offenbar die Pflanze des süßen Sekretes wegen aufsuchen. Es wird nördlich von Teheran in den Dörfern am Fuße des Elbrus gesammelt.

Nach Schindler [91]) kommt dieselbe Manna in Kerman auf den Apfelbäumen vor.*) Sie ist somit sehr verbreitet, denn der Elbrus liegt im Norden am kaspischen Meer, Kerman ist eine der südlichsten Provinzen Persiens.

Nach Schlimmer [92]) kommt das Weidenexsudat in die Drogerien Teherans aus dem Distrikt Cheriar.

Flückiger [28]) wirft die Frage auf, ob diese Manna identisch sei mit derjenigen auf *Pirus glabra* und *Salsola foetida*. Leider ist mir die Beantwortung dieser Frage unmöglich, da ich beide letzteren Produkte nicht besitze. Bei der großen Anzahl in Persien vorkommender süßer Pflanzensekrete erscheint die Annahme der Identität für die letztere Pflanze besonders nicht gerade wahrscheinlich.

Das vorliegende Muster von Salixmanna bestand aus unregelmäßig geformten Stücken von durchschnittlich 14 mm Durchmesser. Dieselben waren teils von weißer, teils von roter Farbe. Die rote Färbung rührt von beigemengten Rosenblättern her. Zu welchem Zweck diese Blätter zugesetzt waren, ließ sich nicht ermitteln, vermutlich sollen sie dazu dienen, der Manna einen angenehmen Geschmack und Geruch zu verleihen. Ferner war eine Menge starkriechender Früchte einer Ferula zugesetzt, die jedenfalls die Manna vor Angriffen durch Insekten schützen sollen. Diese Früchte bilden nach Schlimmer (l. c) ein selbständiges Arzneimittel unter dem Namen *Asa dulcis* (persisch: Endjodâne). Polak (l. c.) nennt die Pflanze, von der die Früchte stammen, *Ferula asa dulcis* und ist der Ansicht, daß sie das medische *Silphion* der Alten geliefert habe, während man sonst diese Droge als identisch mit der stark riechenden *Asa foetida* von anderen Ferulaarten erklärt. Auch Ibn

*) Es muß jedoch dahingestellt bleiben, ob dieses Sekret dasselbe ist, wie dasjenige von Salix fragilis, Untersuchungen darüber liegen nicht vor.

Baithâr[50]) bezeichnet mit Endjodâne die Ferula asa foetida. Die wissenschaftliche Botanik kennt die Ferula asa dulcis scheinbar nicht, wenigstens finde ich diese Spezies im *Index* Kewensis[52]) nicht aufgeführt.

Weidenmanna ist von Ludwig[62]) untersucht worden, u. zw. in einem Muster, welches Haussknecht aus Persien mitgebracht hat. Er hat Traubenzucker, geringe Mengen Fruchtzucker, Dextrin und Amylum als Hauptbestandteile gefunden.

Die Untersuchung der mir vorliegenden Weidenmanna hat wesentlich andere Resultate geliefert. Ludwig beschreibt seine Manna als eine braune, körnige Masse, die beim Durchschneiden wie Opium aussah, was auf die meinige keineswegs zutrifft. Ich muß es also dahingestellt sein lassen, ob beide Drogen identisch sind.

Die Manna ist von angenehm süßem, etwas mehligem Geschmack, mit ganz schwach bitterem Nachgeschmack.

Zur chemischen Untersuchung wurden nur ganz reine, weiße, nicht rote Stücke ausgesucht.

Bestimmung von Feuchtigkeit und Aschengehalt.

Der Wassergehalt der Manna ergab als Mittel aus mehreren Durchschnittsproben 4·15%. Der Aschengehalt war 25·40%, ein überraschend hoher Wert; der Grund hievon wird sich im Laufe der Untersuchung zeigen.

Alkoholischer Auszug.

15·3145 g lufttrockene Manna wurden im Soxhlet mit absolutem Alkohol erschöpfend ausgezogen. Infolge der schweren Löslichkeit schied sich im Kolben ein Teil des Zuckers in Form weißer Lamellen aus, ohne zu kristallisieren. Der Schmelzpunkt dieses ausgeschiedenen Zuckers lag bei 190°. Bei 210° fand eine Zersetzung unter Bräunung statt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol gelang es, einen konstant bei 180° schmelzenden Zucker zu erhalten, der auch durch die anderen im allgemeinen Teil angegebenen Reaktionen als Rohrzucker identifiziert wurde.

In der Literatur schwankt die Höhe des Schmelzpunktes von Rohrzucker zwischen 160 bis 180°. Die von mir gefundene Zahl stimmt mit den Angaben von Peligot[77]) für Rohrzucker, der ebenfalls aus Alkohol umkristallisiert ist, völlig überein.

Der alkoholische Auszug der Weidenmanna wurde eingedampft und ergab einen dunkelbraunen Sirup, dessen Gesamtmenge 70% der angewandten Manna betrug. Derselbe wurde nach der Allihn schen Methode untersucht und darin, berechnet auf Dextrose, 17·418% reduzierender Zucker bestimmt.

Nach Inversion wurden, auf Rohrzucker umgerechnet, 50·084% invertierter Zucker gefunden. Die Gesamtsumme des so ermittelten Zuckers war demnach 67·532%, sie ist somit annähernd gleich der Menge des durch Extraktion bestimmten Sirups. Die Differenz rührt voraussichtlich von etwas Feuchtigkeit her.

Einen Teil des zuerst ausgeschiedenen Zuckers hatte ich, in wenig Wasser gelöst, einige Tage stehen lassen. Es hatte sich in der Zeit ein ganzes Kristallkonglomerat ausgeschieden. Die Kristalle zeigten, soweit wahrnehmbar, den Habitus der Rohrzuckerkristalle, waren jedoch jedenfalls durch etwas mitkristallisierten oder eingeschlossenen Traubenzucker verunreinigt.

Der Schmelzpunkt lag bei 158° (unkorr.) statt bei 160°, weicht also von demjenigen des aus Wasser auskristallisierten Rohrzuckers etwas ab.

Wässeriger Auszug.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand wurde nun mit kaltem Wasser erschöpft und abfiltriert, sodann wurden die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbad eingedampft und getrocknet. Es waren von dem in Alkohol unlöslichen Rückstand 2·0315 g in kaltem Wasser löslich, entsprechend 13·265% der angewandten Manna. Der wässerige Auszug gab mit $BaCl_2$ eine kräftige weiße Fällung, die als $BaSO_4$ identifiziert wurde. Beim Eindampfen schieden sich massenhaft weiße Kristalle aus, die nachher in Wasser unlöslich zu sein schienen. Durch Erhitzen auf dem Platinblech wurde ihre anorganische Natur festgestellt und die Analyse ergab, daß Calciumsulfat vorlag. Jedenfalls war dasselbe durch die geringe Menge schleimiger Substanz bei der Behandlung mit Wasser in Lösung gebracht worden. Die Menge des Schleimes war so gering, daß von einer Bestimmung abgesehen werden mußte, ich habe ihn auch nicht weiter charakterisieren können.

Untersuchung des Rückstandes.

Der in Wasser unlösliche Rückstand ließ bei mikroskopischer Prüfung die Anwesenheit bedeutender Mengen Weizenmehl erkennen, u. zw. wurden nicht nur Stärkekörner, sondern auch Teile der Frucht- und Samenschale gefunden, besonders waren die charakteristischen Querzellen deutlich zu erkennen, ein Beweis, daß als Beimengung nicht Weizenstärke, sondern Weizenmehl benutzt wurde. Ferner fanden sich im Rückstand grobe kristallinische Bruchstücke neben langen Kristallnadeln. Die groben Kristallstücke bestanden aus Gips, beim Behandeln mit Bariumchloridlösung

bedeckten sie sich mit feinen Kriställchen von Ba SO_4. Die Prüfung der Nadeln auf oxalsauren Kalk, woran zunächst zu denken war, ergab ein negatives Resultat, dieselben erwiesen sich ebenfalls als Gips. Es waren auch hie und da mikroskopisch feine Blättchen von Marienglas zu entdecken.

Die Anwesenheit von anorganischen Beimengungen war schon aus der bedeutenden Menge der beim Verbrennen der Manna zurückbleibenden Asche = 25·40% zu erwarten gewesen.

Die Manna von Salix fragilis besteht demnach der Hauptsache nach aus Rohrzucker und Traubenzucker. Das vorliegende Muster war verfälscht mit viel Weizenmehl und Gips, letzterer kann eventuell zugesetzt sein, um das Gewicht der Manna zu erhöhen und das erstere vielleicht um die Manna konsistenter zu machen.

Die prozentuale Zusammensetzung ist: 17·448% Dextrose, 50·084% Rohrzucker, 13·265% wasserlösliche Bestandteile (Gips und Spuren von Pflanzenschleim), 19·203% unlöslicher Rückstand (Gips, Weizenmehl, pflanzliche Reste).

IV. Manna von Quercus Vallonia Kotschy.

Eichenmanna, Gueze-elefi.

Die Stammpflanze dieser Manna ist über den bergigen Teil von ganz Persien verbreitet. Die Eichenmanna gehört mit zu den bekannteren und häufig genannten Mannen des Orients. Curtius Rufus und Diodorus Siculus sprechen von einem Eichenbaum in Hyrcanien (am kaspischen Meer), aus dessen Blättern Honigtropfen herabflößen, die man in der Frühe vor Sonnenaufgang sammle.

Nach Ibn Baithâr[50]) findet sich die Manna auf den Blättern der Quercus coccifera (pers. Dschidâr). Weitere geschichtliche Angaben über die Eichenmanna finden sich im I. Teil dieser Arbeit. In der Neuzeit geben Nachricht darüber: Hubbart[48]) u. a. Nach Wrigth[105]) kommt dasselbe Exsudat auch in Kurdistan vor. Es wird unter den Namen »Gezza« von den Eingebornen gesammelt, getrocknet, möglichst von den Blättern abgelöst und als Nahrungsmittel für den Winter benutzt.

Nach Haussknecht[46]) wird die Eichenmanna von den Türken als »Küdret halwa«, d. h. Himmelssüßigkeit, bezeichnet. Sie entsteht auf den Blättern und Cupulis der Eichen durch den Stich des Coccus manniparus. Im August werden die Eichenwälder von diesen weißen Blattläusen strichweise überfallen, durch deren Stich sich die Blätter wie mit einem feinen Mehltau bedecken, der dann zu wasserklaren Tropfen von sehr süßem Geschmack zusammenfließt, die abfallenden

Tropfen bedecken in kurzer Zeit den ganzen Erdboden unter den Bäumen. Zur Gewinnung sammeln die Einwohner der Bergdistrikte die mit dem Exsudat befallenen Blätter, die feingewiegt nun eine graugrüne Masse darstellen, die durch den Zuckersaft zusammengebacken ist. Diese Manna hält sich Jahre lang. Zum sofortigen Gebrauch werden die abgeschnittenen Zweige an Ort und Stelle direkt in heißes Wasser eingetaucht. Es entsteht dann ein braunes Zuckerwasser, das zur Sirupkonsistenz eingedampft wird. Man verbraucht es so direkt als Zusatz zu den Speisen oder dampft es noch weiter zu Roobkonsistenz (dünnes Extrakt) ein, dann wird es mit Mehl versetzt und auf Leinwandstreifen gestrichen an der Sonne getrocknet. Dies wird so oft wiederholt, bis dicke Fladen entstehen, die von den Leinwandstreifen abgelöst werden können. Man nennt sie »Pekmes«.

Ein im Orient beliebtes Konfekt, »Dschewis« (Nußwürste), wird hergestellt durch Eintauchen von an Fäden aufgereihten Nußkernen in den Sirup.

Berthelot[11]) teilt mit, daß die Eichenmanna so gewonnen wird, daß die Eichenzweige abgeschnitten, zwei bis drei Tage an der Sonne getrocknet und dann abgeklopft werden. Die Manna fällt dann wie Staub ab. Häufiger scheint sie jedoch ungereinigt, d. h. mit den Blättern vermischt verwendet zu werden, wie auch oben erwähnt. Schlimmer[92]) führt beide Arten an; die ungereinigte Sorte dient den persischen Aerzten als Zusatz zu Klystieren, während sie gereinigt in Wasser gelöst und filtriert zur Darstellung von mannahaltigen Pektoraltabletten benutzt wird.

Die chemischen Untersuchungen der Eichenmanna durch Berthelot[11]), Ludwig[62]) und Flückiger[31]) ergeben wenig übereinstimmende Resultate. Ich stelle dieselben nachfolgend zusammen und führe zum Vergleich meinen Befund gleichfalls mit an.

	Berthelot*)	Ludwig	Flückiger	Ebert
Rohrzucker	61·0	—	—	53·20
Invertzucker	16·5	—	—	—
Traubenzucker	—	ca. 48	ca. 90	19·00
Dextrin	22·5	—	—	—
Pflanzenschleim . . .	—	viel	0·76	10·30
Feuchtigkeit	—	—	9·24	7·45
Rückstand	—	viel	—	10·05

Das mir vorliegende Muster bestand aus graugrünen, zähen Klumpen, ganz wie sie auch Ludwig, Hauss-

*) Bei der Untersuchung von Berthelot ist zu berücksichtigen daß er von vornherein die Pflanzenreste und Feuchtigkeit in Abzug brachte ohne Angabe der Gewichte.

knecht u. a. beschreiben, reichlich untermischt mit Eichenblattpartikeln. Der Geschmack ist sehr süß, etwa so süß wie Rohrzucker.

Bestimmung von Feuchtigkeit und Aschengehalt.

Der Wassergehalt aus verschiedenen Proben ergab im Durchschnitt 7·45%.

Der Aschengehalt war nicht hoch, er betrug nur 5·39%.

Alkoholischer Auszug.

15·00 g lufttrockene Manna wurden mit Alkohol im Soxhlet erschöpft. Die durch Chlorophyll grün gefärbte Lösung schied beim Erkalten etwas Pflanzenwachs aus den Eichenblättern ab. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterblieb ein dunkelgefärbter Sirup, der mit Wasser aufgenommen wurde, wobei das Chlorophyll zurückblieb. Nach dem Abfiltrieren dampfte ich die wässerige Lösung im Vakuum ein und trocknete den resultierenden, hellgelben Sirup über Schwefelsäure im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz. Sein Gewicht betrug 10·85 g, entsprechend 72·33% der angewandten Manna. Da die wässerige Lösung des alkoholischen Extraktes das Fehlingsche Reagens reduzierte, wurde die Bestimmung des reduzierenden Bestandteiles vorgenommen, und es ergab sich nach der Allihnschen Methode ein Gehalt von 19% eines Zuckers, der nach seinen weiteren Reaktionen als Traubenzucker identifiziert werden konnte.

Außerdem ließen sich nach der Inversionsmethode 53·2% Rohrzucker ermitteln.

Wässeriger Auszug.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand der Eichenmanna im Gewicht von 4 g, d. h. 21% der angewandten Manna, wurde nun mit Wasser erschöpft und die vereinigten wässerigen Auszüge zur Trockne gedampft. Der resultierende braune Rückstand im Gewicht von 1·545 g = 10·3% bestand aus Pflanzenschleim und war in wässeriger Lösung durch Bleiacetat stark fällbar.

Er lieferte mit Salpetersäure oxydiert Schleimsäure, die auf die verschiedentlich angegebene Weise erkannt wurde.

Unlöslicher Rückstand.

Der Rückstand der Eichenmanna bestand der Hauptsache nach aus zerkleinerten Blattpartikeln, daneben fand sich reichlich Stärke, deren Körner durch ihre Form, Größe und Habitus als Weizenstärke identifiziert wurden. Die Blattreste charakterisierten sich als Teile von behaarten Eichenblättern, es ließen sich einzellige Haare mit stark verdickter Wandung, sowie Büschelhaare nachweisen. Ich schätze die

Menge der Blattrückstände auf ungefähr 6 bis 7% der Manna.

Ich habe in der Einleitung schon gesagt, daß ich in keiner Manna (abgesehen von Trehala), Tierreste in größerer Menge gefunden habe, wie ich hätte erwarten müssen, wenn die Mannen tierische Sekrete wären. Es wurde daher bei der mikroskopischen Untersuchung auch dieses Mannarückstandes speziell auf tierische Reste geachtet. Es fanden sich jedoch nur ganz vereinzelt Stückchen der Chitinbekleidung von Insekten, die eine genauere Bestimmung nicht zuließen.

V. Schîr-Khist, schîrchist.

(Erhärtete Milch.)

Diese Manna hatte schon in früherer Zeit eine weite Verbreitung, wie ich im geschichtlichen Teil bereits erwähnte. Ibn Baithâr [50]), der sie »Schîrchaschak« nennt, führt sie als Linderungsmittel bei Fieber und Husten, sowie als Abführmittel an. Nach den Angaben von Polak [81]) wird sie noch heute von den persischen Aerzten als Zusatz zu Klystieren benutzt.

Die Hauptproduktionsgebiete dieser Manna sind Herat, das Elbrusgebirge und Khoraçan (Schlimmer). Da sie leicht Feuchtigkeit anzieht, wird sie nach Schlimmer [92]) von den Bauern mit Mehl vermengt, das oft in so großer Menge zugesetzt wird, daß die abführende Wirkung der Manna darunter leidet.

Ueber die Stammpflanze des Schîr-Khist's herrschen verschiedene Meinungen. Haussknecht [46]) nennt Cotoneaster nummularia Fisch und Mey. (Rosaceae) sowie Atraphaxis spinosa L. (Polygonaceae). Raby [84]) beschreibt eine Schîr-Khist genannte Manna, die von Weiden stammen soll. Auf seine Untersuchung habe ich noch speziell einzugehen.

Das mir vorliegende Muster stammt zuverlässig von der zuerst genannten Pflanze, wie mir Herr Professor Hartwich, der die aus der Droge ausgesuchten Früchte und Stengelstücke freundlichst untersuchte, mitteilte.

Die Manna bestand aus grauweißen, bröckeligen Stückchen von Erbsengröße. Infolge ihrer Klebrigkeit backt sie leicht zusammen. Stellenweise war sie von drusenförmig angehäuften weißen, sowohl makroskopisch, wie mikroskopisch deutlich wahrnehmbaren Kristallen durchsetzt. Der Geschmack der Manna ist angenehm süß, schwach mehlig, ohne scharfen Beigeschmack. Im Allgemeinen war das Muster ziemlich rein, einige wenige beigemengte pflanzliche Reste bestanden aus Bruchstücken von Stengeln, Rinde, Kelchen und Blättchen. Dies alles ist mit einem mehligen, weißen Ueberzug bedeckt.

Bestimmung der Feuchtigkeit und des Aschengehaltes.

Der Wassergehalt dieser Manna war gegenüber den anderen sehr bedeutend, er schwankte zwischen 15·87% und 15·96% also im Durchschnitt 15·9% Wasser. Man könnte daher mit mehr Recht diese Manna mit dem Ausdruck »Feuchthonig« bezeichnen, als die Manna von Hedysarum Alhagi, die durchschnittlich nur 5·2% Wasser enthält. Der Aschengehalt der Atraphaxismanna betrug 2·1 bis 2·3%, ein Beweis der großen Reinheit des Materiales.

Alkoholischer Auszug.

Aus 10 g auserlesener, von fremden Beimengungen möglichst gereinigter Manna wurde durch erschöpfende Behandlung mit Alkohol ein Auszug gewonnen, der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz einen Sirup vom Gewichte 5·1 g, entsprechend 51% der angewandten Manna, lieferte.

Der gelblich gefärbte Sirup kristallisierte auch nach längerem Stehen nicht. Er löste sich glatt in Wasser, die wässerige Lösung reduzierte das Fehlingsche Reagens, und ließ so 37·50% Glykose ermitteln. Nach der Inversionsmethode wurden außerdem 12·9% Rohrzucker gefunden. Beide Zucker wurden weiter identifiziert, wie im allgemeinen Teile dieser Arbeit angegeben ist.

Wässeriger Auszug.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand wurde nun mit kaltem Wasser ausgezogen und abfiltriert. Die vereinigten, lchleimigen Filtrate lieferten einen Schleim, der nach völggem Trocknen ein Gewicht von 2·42 g, d. h. 24·2% der aniewandten Manna, betrug.

Derselbe löste sich völlig in kaltem Wasser, die wässerige Lösung wurde durch Bleiacetat wieder gefällt und ließ sich nach dem Entbleien mit Schwefelwasserstoff mit Salpetersäure zu Schleimsäure oxydieren, die als Kristallpulver vom Schmelzpunkt = 213° identifiziert wurde.

Der durch Wasser der Manna entzogene Bestandteil war demnach Pflanzenschleim.

Bestimmung des unlöslichen Rückstandes.

Den in Alkohol und Wasser unlöslichen Rückstand bildeten der Hauptsache nach die schon eingangs erwähnten Pflanzenpartikeln (Stengel, Rinde, Kelche und Blättchen). Daneben konnten reichliche Stärkekörnchen von verschiedener Form und Größe auf mikroskopischem Wege gefunden werden. Die Stärke konnte mit irgend einer im Großen hergestellten, oder sonst bekannten nicht identifiziert werden. Ebenso

fand sich etwas, jedoch nur wenig Sand, hingegen durchaus keine tierischen Reste.

Nach meiner Untersuchung besteht die Atraphaxismanna demnach aus: 37·5% Glykose, 12·9% Rohrzucker, 24·2% Pflanzenschleim, ca. 9·5% Rückstand (Pflanzenpartikel, Stärke, Sand), 15·9% Feuchtigkeit = 100·0%.

Raby [34]), der die Schîr-Khistmanna ebenfalls untersuchte, glaubte darin einen neuen Zucker entdeckt zu haben, den er als Chirkhestit bezeichnete.

Nach seinen Angaben besteht die Manna aus: 8·3% Glykose, 41% Rohrzucker und 50% Chirkhestit.

Den Chirkhestit erhielt er durch Vergärung der Glykose und des Rohrzuckers mit Bierhefe als unvergorenen Rückstand. Da nach meinen Untersuchungen die Manna als süße Bestandteile nur Glykose und Rohrzucker enthielt, die beide bei der Vergärung vollständig zerstört werden, kann ein unvergorener Rückstand überhaupt nicht bleiben. Ich nehme also an, daß Raby die Vergärung zu zeitig unterbrach, oder aber, daß infolge ungenügender Verdünnung der entstehende Alkohol geradezu gärungshemmend wirkte und daß der sogenannte Chirkhestit nichts anderes war, als ein Gemisch von Glykose und Rohrzucker. Ein solches Gemenge könnte auch recht wohl den für Chirkhestit angegebenen Schmelzpunkt von 112° haben, da bekanntlich Glykose bei 82° und Rohrzucker bei 160° schmilzt.

Leider gibt Raby keine Beleganalysen, wie überhaupt seine Angaben unzureichend sind.

Ich habe also bei meiner Untersuchung der Manna den Chirkhetist nicht finden können.

In dem alkoholischen Auszug kann er sich nicht befunden haben, denn der Rückstand daraus war 51%, die Gesamtmenge von Rohrzucker (12·9%) und Glykose (37·5%) beträgt 50·4%, die Differenz von 0·6% schreibe ich auf Verluste beim Arbeiten und geringen Wassergehalt des Sirups. Auch im wässerigen Auszug kann der Chirkhestit nicht enthalten sein; das entbleite Filtrat vom Schleimniederschlag hinterließ beim Verdunsten keinen Rückstand, woraus hervorgeht, daß das Wasser außer Schleim nichts ausgezogen hatte.

Der Vollständigkeit halber will ich noch erwähnen, daß Raby eine zweite Mannaart untersucht hat, die ebenfalls von den Blättern und jungen Zweigen von Weiden stammen soll. Er beschreibt einen neuen Zucker, den er darin gefunden haben will, und nennt ihn nach der Manna (Bidenguebin) Bidenguebinose. Ich habe darauf nicht weiter einzugehen, da die von mir untersuchte Manna auf keinen Fall mit Bidenguebin identisch ist.

Des weiteren ist Schîr-Khistmanna von Ludwig [62]) untersucht worden. Auch seine Analyse stimmt mit der meinigen

so wenig überein, daß ich nicht glaube, daß er die Manna von Contoneaster nummularia in Händen hatte. Sicher ist dagegen, daß ihm ebenfalls Rabys Weidenmanna nicht vorgelegen hat, denn einen Körper, den man als Cherkhestit bezeichnen könnte, hat er nicht gefunden. Ich lasse die Resultate seiner Untersuchung hier folgen: 17·8% amorphen, linksdrehenden Zucker, 28·1% Gummi, 8·1% durch Bleiessig fällbarer Schleim, 22·5% Stärke, Zellulose und Rückstand, 23·5% Feuchtigkeit und Verlust = 100·0%.

Die Verschiedenartigkeit der Resultate bei der Untersuchung der Schîr-Khistmanna, wie sie von Raby, Ludwig und mir erhalten wurden, legt, wie schon gesagt, die Vermutung nahe, daß es sich um mehrere völlig verschiedene, aber mit dem gleichen Namen bezeichnete Mannen gehandelt hat.

Es zeigt dies, mit welcher Vorsicht man bei der Beurteilung der Herkunft zu verfahren hat, denn nur durch Bestimmung der Stammpflanze läßt sich die Identität zweier verschiedener Mannaproben feststellen. Auf die namentliche Bezeichnung durch die Eingebornen kann man sich gar nicht verlassen, wie auch aus einem Brief, den mir Herr E. Bonati, Hofapotheker in Teheran, schrieb, hervorgeht.

Ich hatte mich an den Genannten behufs Beschaffung von authentischem Material gewandt und lasse hier den betreffenden Passus, der zugleich die Schwierigkeiten, die sich einer solchen Beschaffung entgegenstellen deutlich erhellt, wörtlich folgen: »— — — daß es leider unmöglich ist, Ihrem Wunsche nachzukommen. Um die einzelnen Mannen in wissenschaftlich verwertbarer Weise, d. h. mit sicheren Angaben von Stammpflanze etc. zu erhalten, brauchte man eine vollständig und für Jahresfrist ausgerüstete Expedition, da mit den Angaben der Eingebornen nicht zu rechnen ist, denn man würde Ihnen für Geld jede gewünschte Art von Manna verkaufen, jedoch alles aus ein- und demselben Topfe.«

VI. Eucalyptus-Manna.

Von den äußerst zahlreichen Eucalypten Australiens sind es nur einige wenige, von denen bisher bekannt ist, daß sie mannaartige Exsudate liefern. Diese Sekretion soll hervorgerufen werden durch den Stich der Cicada moerens auf Eucalyptus viminalis Labill., Eucalyptus mannifera Mudie, Eucalyptus resinifera Smith, Eucalyptus Gunnii Hooker.

Ferner entsteht unter Einwirkung des Stiches der Psylla Eucalypti ein höchst eigentümliches Gebilde auf Eucalyptus dumosa Cunningham, bekannt unter dem Namen *Lerp*-Manna.

Sie besteht aus den Fäden, die diese Hemiptera absondert und mit Hilfe eines aus den Leibesringen austretenden Sirups zu einem Gespinst zusammenklebt, in dem das genannte Insekt seinen Puppenzustand durchlebt.

Die Zahl der Untersuchungen von Eucalyptus-Mannen ist nur gering, wohl weil diese Produkte nur selten über ihr Ursprungsgebiet hinaus kommen.

Die ersten Mitteilungen machte 1832 Virey über eine Eucalyptus-Manna.

Dasselbe Produkt, das von Eucalyptus viminalis stammte, untersuchten Johnston[53]) und Thomson[95]) im Jahre 1843 und fanden darin einen kristallinischen Zucker, dem sie die Formel $C_{24}H_{21}O_{21} + 7\,H_2O$ erteilten.

1856 erhielt Berthelot aus derselben Manna den nämlichen Körper, den er *Melitose* benannte. Er bestimmte die Zusammensetzung zu $C_{24}H_{24}O_{24} + 4\,H_2O$. Die optische Aktivität ermittelte er zu $\alpha_D = 88^0$. Ferner fand er, daß die Melitose durch Gärung mit Hefe in Kohlensäure, Aethylalkohol und einen zuckerähnlichen amorphen Körper, das Eucalyn, zerfällt, nach der Gleichung: $C_{24}H_{24}O_{24} = 4\,CO_2 + 2\,C_4H_6O_2 + C_{12}H_{12}O_{12}$. Endlich beobachtete er das Auftreten von Oxalsäure und Schleimsäure als Oxydationsprodukte der Melitose. Neuere Forschungen von Rischbieth und Tollens[87A]), sowie von Scheibler und Mittelmeier[90A]) haben die Identität der Melitose mit der Raffinose oder dem Pluszucker der Melasse, sowie mit der Gossypose der Baumwollsamen festgelegt.

Die genannten Forscher ermittelten die Formel für Melitose zu $C_{18}H_{32}O_{16} + 5\,H_2O$ und fanden, daß die Melitose, allerdings in zwei deutlichen Abstufungen, völlig zu Kohlensäure und Aethylalkohol vergärbar ist.

Die schon vorhin erwähnte Lerp-Manna, von Eucalyptus dumosa Cunningh. untersuchte und beschrieb eingehend Anderson[1]).

Eine weitere Analyse desselben Materiales gibt Flückiger[30]) (1871). Nachstehend die Resultate der beiden Untersuchungen:

	Anderson	Flückiger
Fruchtzucker . .	49·06	53 1
Gummi	5·77	—
Stärke	4·29	46·9
Inulin	13·80	—
Zellulose	12·04	—
Wasser	15·01	14·25

Flückiger bestreitet die Anwesenheit von Gummi, Inulin und Zellulose. Nach seinen Untersuchungen bestehen die Fäden des Cocons der Hauptsache nach aus einer stärkeartigen Substanz, die sich mit Jod bläut, sich jedoch insofern

von gewöhnlicher Stärke unterscheidet, als sie ganz strukturlos ist, im kalten Wasser unlöslich, sich in heißem Wasser ohne Quellung (Kleisterbildung) löst und sich beim Erkalten wie Inulin wieder abscheidet.

Leider konnte ich mich mit einer Untersuchung dieses äußerst interessanten Produktes nicht befassen, da mir kein hinreichendes Material zur Verfügung stand.

Von den eingangs erwähnten Eucalyptus-Mannen verdankte ich der Freundlichkeit von Herrn Prof. J. H. Maiden, Direktor des Botanischen Gartens in Sydney, die Zusendung einer Probe von Manna von *Eucalyptus Gunnii Hook.* var. rubida. Dieses Exsudat wurde schon von Passmore[75]) untersucht und fand derselbe darin als Hauptbestandteil Melitose (ca. 60%), daneben etwas unkristallisierbaren Sirup, der Fehlingsche Lösung leicht reduziert und wahrscheinlich Inversionsprodukte der Melitose zusammen mit einer kleinen Menge in Aether löslicher harziger Bestandteile enthielt.

Passmore identifizierte die Melitose durch die Schmelzpunkte des Hydrates und Anhydrides = 87°, bzw. 136°, sowie durch Elementaranalyse. Ferner bestimmt er die Rotationsfähigkeit zu $\alpha_D = 103{\cdot}47°$, welche Resultate mit den neueren Angaben (Scheibler[90A]) übereinstimmen.

Endlich bestimmte er die Inversionsprodukte der Melitose und fand dieselbe zusammengesetzt aus gleichen Teilen Galaktose, Glukose und Fruktose.

Ich habe das mir zugesandte Muster der Manna von Eucalyptus Gunnii var. rubida ebenfalls untersucht und konnte Passmores Befund in den Hauptzügen bestätigen. Der Uebersichtlichkeit halber stelle ich hier beide Resultate nebeneinander.

	Passmore	Ebert
Melitose	ca. 60	68·49
Unkr. Sirup, Glykose, Invertzucker . .	Spuren	20·86 2·14
Pflanzenschleim . .	—	3·22
Pflanzenwachs . .	—	0·11
Rückstand	—	4·27
Asche	—	6·78
Wasser	—	9·74

Ich will noch bemerken, daß die Isolierung der verschiedenen Bestandteile sich nicht im Soxhlet durchführen ließ, da die Manna einen so niedrigen Schmelzpunkt besaß, daß sie schon in der Papierpatrone zusammenschmolz und dabei den Apparat verstopfte.

Alkoholischer Auszug.

Ich extrahierte daher im Kolben 30 g Eucalyptus-Manna mehrmals mit neuen Mengen absoluten Methylalkohols

bis zur Erschöpfung. Die methylalkoholischen Auszüge hinterließen nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels einen gelben Sirup von angenehm aromatischem Geruch (herrührend von Spuren ätherischen Oeles), der über Nacht im Exsikkator zu blumenkohlartigen Gebilden erstarrte. Bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, betrug die Menge dieses Produktes 20·547 g, entsprechend 68·49% der angewandten Manna. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol wurde der so erhaltene Körper rein gewonnen und durch seinen Schmelzpunkt = 87°, sowie die schon eingangs erwähnten Reaktionen als Melitose erkannt.

Den in Methylalkohol unlöslichen Rückstand zog ich nun wiederholt mit Aethylalkohol aus. Die vereinigten Auszüge hinterließen nach Entfernung des Lösungsmittels einen Sirup, der, mit Wasser aufgenommen, eine geringe Menge wachsartiger Substanz abschied. (0·11%.) Die wässerige Lösung dampfte ich ein, als Rückstand resultierte ein gelblicher, süß schmeckender Sirup, im Gewichte von 6·875 g, entsprechend 22·91% der angewandten Manna. Derselbe reduzierte Fehlingsche Lösung beim Kochen. Es wurden 20·86% Glykose und 2·14% Invertzucker ermittelt. Die Summe der beiden Zucker stimmt ziemlich genau mit dem Gewicht des alkohollöslichen Sirups überein. Bezüglich der Glykose nimmt Passmore an, daß sie Inversionsprodukt der Melitose sei.

Wässeriger Auszug.

Endlich gelang es mir, dem resultierenden Rückstand durch Erschöpfung mit Wasser einen Teil zu entziehen. Er war schleimiger Natur, im Gewicht von 0·965 g, entsprechend 3·217% der angewandten Manna. Seine völlige Fällbarkeit durch ammoniakalisches Bleiacetat ließ ihn als Pflanzenschleim erkennen. Durch Oxydation mit Salpetersäure lieferte er Schleimsäure.

Unlöslicher Rückstand.

Derselbe, im Gewicht von 1·28 g, entsprechend 4·27%, bestand der Hauptsache nach aus Sand, sowie aus gröberen pflanzlichen Resten, einigen Stengel- und Blattstücken.

Der Feuchtigkeitsgehalt der Manna von Eucalyptus Gunnii betrug, wie schon angegeben, 9·74%, der Aschengehalt 6·78%.

Außer der eben behandelten Manna von Eucalyptus Gunnii hatte ich noch eine zweite Probe aus Australien erhalten, die um so interessanter war, als es sich um ein Produkt handelt, das bis dato noch nicht chemisch untersucht wurde.

Es ist die Manna von

VII. Eucalyptus pulverulenta Sims.

Sie besteht aus gelblich weißen, bröckeligen Stückchen von Erbsengröße und unregelmäßiger Gestalt. Der Geschmack

ist angenehm süß, etwas mehlig, Geruch aromatisch, an Eucalyptusöl erinnernd.

Alkoholischer Auszug.

5·280 g der lufttrockenen Manna wurden mit Alkohol im Soxhlet erschöpfend extrahiert. Der alkoholische Auszug war von brauner Farbe und in der Wärme angenehm aromatischem Geruch. In Alkohol löste sich fast die ganze Manna, bis auf einen kleinen Rückstand im Gewicht von 0·053 g, entsprechend 1·00% . Bei längerem Stehen schied sich aus dem alkoholischen Auszug etwas wachsartige Substanz ab.

Eingedampft hinterließ der alkoholische Auszug einen dunkelbraunen Sirup, der nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure ein Gewicht von 5·173 g besaß, entsprechend 98·16% der angewandten Manna.

Da ich vermutete, daß diese Manna ebenso wie diejenige von Eucalyptus Gunnii, Melitose enthalten möchte, versetzte ich die wässerige Lösung des alkoholischen Auszuges mit ammoniakalischem Bleiacetat, worauf eine starke weiße Fällung erfolgte. Ich trennte den Niederschlag von der Lösung durch Filtration, suspendierte ihn in Wasser und zerlegte die Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff. Nach dem Abfiltrieren vom entstandenen Schwefelblei lieferte die Lösung eingedampft einen hellen, geschmacklosen Sirup, im Gewicht von 1·127 g = 21·35% der angewandten Manna. Nach einigem Stehen schied dieser Sirup Kristalle aus und wurde schließlich, bei niedriger Temperatur gehalten, völlig kristallinisch. Aus Wasser auskristallisiert, zeigten diese Kristalle einen Schmelzpunkt von 87°. Hiedurch, sowie durch die schon im allgemeinen Teil und bei der Manna von Eucalyptus Gunnii angegebenen Reaktionen wurden die Kristalle als Melitose erkannt.

Zur Probe versuchte ich der Eucalyptusmanna direkt durch Behandlung mit absolutem Methylalkohol die Melitose zu entziehen, was auch völlig gelang, da die anderen Zucker, z. B. Rohrzucker in absolutem Methylalkohol fast unlöslich sind. Es gelang mir so aus 2 g Manna 0·44 g, also 22% Melitose zu gewinnen, die aus absolutem Methylalkohol in Form von büscheligen Nadeln vom Schmelzpunkt 87° auskristallisierte.

Die so gewonnene Menge stimmte ziemlich gut mit der oben ermittelten überein.

Das bei der Behandlung mit ammoniakalischem Bleiacetat entstandene Filtrat hinterließ, nach dem Entbleien und Neutralisieren eingedampft, einen süß schmeckenden Sirup, der die Fehlingsche Lösung reduzierte. Es wurden 16·15% Fructose und nach der Inversion 60·0% Rohrzucker ermittelt.

Da sich 98% der Manna in Alkohol lösten, habe ich einen wässerigen Auszug des Rückstandes, wie bei den anderen Mannen nicht machen können, es dürfte derselbe auch kein Resultat geliefert haben, da der Rückstand im Gewicht von 0·053 g = 1% der angewandten Manna bei der mikroskopischen Untersuchung nur ganz vereinzelte, runde Stärkekörner von verschiedener Größe, daneben Pflanzenfasern und Sand erkennen ließ. Tierische Reste fehlten völlig.

Das von mir untersuchte Muster der Manna von Eucalyptus pulverulenta Sims bestand also aus: 21·35% Melitose, 16·15% Fruktose, 60·0% Rohrzucker, 1·00% Rückstand.

VIII. Tabaschir.

(Sanskrit: Tbak-Kschira = Rindenmilch.)

Auch von dieser Substanz erscheint es auffallend, daß ich sie hier anreihe, handelt es sich doch um die kieselsäurereichen Sekrete im Innern der Bambushalme. Wie man aber sehen wird, ergeben sich bei genauerer Betrachtung interessante Beziehungen zu Manna in dem Sinne, wie ich sie in der Einleitung skizziert habe.

Mit dem Namen Tabaschir bezeichnet man also Konkretionen, die nach den bisherigen Untersuchungen zum allergrößten Teil aus amorpher Kieselsäure bestehen, und die sich in den Internodien mancher Bambusaceen über den Knoten finden. Größere Stücke zeigen eine kurze zylindrische Gestalt. Sie sind viel kürzer und auch dünner wie der Innenraum des Internodiums, so daß man den Eindruck hat, als seien sie aus einem größeren Körper durch Eintrocknen eingeschrumpft. Meist besteht das Tabaschir des Handels aus kleinen Bruchstücken von bläulicher, durchscheinender Farbe, andere Stücke sind erdig und zerbröckeln leicht.

Die bisher vorliegenden Untersuchungen des Tabaschir beschäftigen sich fast ausschließlich mit den anorganischen Bestandteilen. Ich habe sie nachfolgend tabellarisch zusammengestellt.

	Guibourt (37/8)	Rost van Tonningen (88)	Poleck (82)	Ince (51)			
				I.	II.	III.	IV.
SiO_2 . . .	97·39	86·38	viel	86·39	91·69	89·77	90·45
Fe_2O_3 . . .	—	5·99	—	0·42	Spuren	0·665	Spuren
CaO . . .	Spuren		—	0·24	2·057	3·81	0·725
K_2O . . .	Spuren		—	4·81	4·332	3·35	1·524
org. Bestdt.	—	—	—	0·51	0·52	—	3·122
H_2O . . .	2·9	7·63	—	7·63	1·613	3·051	4·13
Na_2O . . .	—	—	0·4	—	—	—	—
H_2SO_4 . .	—	—		—	—	—	—

Es interessierte mich nun, zu untersuchen, was das Tabaschir außer den anorganischen Bestandteilen etwa noch enthält, aus folgenden Gründen:

1. Neben dem Namen Tabaschir, der Rindenmilch bedeutet, kommt für die Droge schon in alter Zeit die Bezeichnung Bambuszucker vor. (Saccharum bambusae.)

2. Können wir aus einer Stelle bei Ibn Baithâr [50]) schließen, daß die Bambusaceen nicht nur im Innern das Tabaschir führen, sondern daß sie auch ein Sekret an der Außenseite der Halme zu haben scheinen. Diese Stelle lautet: Die beste Sorte ist die weiße, besonders *an den Knoten* vorkommende.« — »Die im *Innern* des Rohres ist schuppenförmig und hat eine runde, drachmenähnliche Gestalt. Es wird verfälscht mit gebrannten Schafsknochen.«

(In aller Kürze sei bemerkt, daß der letztere Zusatz interessant ist; darauf ist wahrscheinlich zurückzuführen, daß Tabaschir zuweilen bei den Alten als *Spodium* bezeichnet wurde, da man in der alten Chemie unter Spodium Knochenasche verstand.) Das Tabaschir fand und findet noch jetzt im Orient eine ausgebreitete Verwendung in der Medizin.

Polak [81]) teilt mit, daß die persischen Aerzte als quasi Universalheilmittel verschreiben: Tabaschir-e-Kälämi (ausgeglühte Bambusknoten) und Tabaschir-sädäfi (ausgeglühte Muschel).

Sehr bestimmt sind die Mitteilungen, die Hooper [49A]) über das Tabaschir macht. Hier treten das inner- und außerhalb der Pflanze sich findende Sekret deutlich nebeneinander hervor. Nach Hooper wird Tabaschir hauptsächlich von *Bambusa stricta* Roxb. gewonnen. »Diese Pflanze, die hauptsächlich aus Zentral- und Südindien stammt, liefert ein Exsudat, das aus etwa 1 Zoll langen, stalactitenähnlichen, weißen oder hellbraunen Stücken besteht, die an der Seite, wo sie außen am Halm festsaßen, mehr oder weniger abgeplattet sind. Der Geschmack ist süß, ohne Nebengeschmack. Diese Manna löst sich in weniger als dem eigenen Gewicht Wasser, aus der Lösung scheiden sich weiße, durchsichtige Zuckerkristalle ab.

Sie enthält 2·6% Feuchtigkeit, 0·96% Asche, 0·77% einer Fehlingsche Lösung reduzierenden Substanz und wenig stickstoffhaltige Materie.

Der Rückstand besteht aus einem Zucker, der beim Kochen mit 1%iger Salzsäure in 20 Minuten invertiert wird, und nach seiner Löslichkeit, seinem Schmelzpunkt und seiner kristallinischen Natur eine Saccharose darstellt, die mit Rohrzucker verwandt oder identisch ist. Mannit ist in diesem Exsudat nicht vorhanden. Jedenfalls verdient der Name Bambuszucker (Vansa-sarkara) eher für dieses Produkt angewandt zu werden, als für das über 80% Kieselsäure enthaltende Tabaschir, für welches man den Namen meist benutzt. Auch die Bezeichnung Tabaschir (Rindenmilch) käme dem Bambuszucker mit größerem Rechte zu«. (Hooper.)

Ich gebe nun zunächst die Resultate meiner eigenen Untersuchung, wobei ich mein Augenmerk auf diejenigen Bestandteile richtete, die nicht anorganischer Natur waren, denn daraus mußte sich ergeben, ob an einen Zusammenhang zwischen den beiden Sekreten gedacht werden kann.

Alkoholischer Auszug.

10·0 g feingepulvertes Tabaschir wurden mit Alkohol im Soxhlet erschöpft. Es löste sich nur eine geringe Menge. Der alkoholische Auszug lieferte eingedampft einen dunkelbraunen, süß schmeckenden Sirup, im Gewichte von 0·425 g entsprechend 4·25% des angewandten Tabaschirs. Die wässerige Lösung dieses Sirups reduzierte das Fehlingsche Reagens erst nach der Inversion. Der Sirup bestand demnach aus reinem Rohrzucker, wie auch weitere Reaktionen bestätigen.

Wässeriger Auszug.

Der von der alkoholischen Extraktion hinterbliebene Rückstand wurde nun mit Wasser erschöpft. Die vereinigten wässerigen Auszüge ergaben nach dem Eindampfen einen braunen Rückstand im Gewichte von 0·26 g = 2·6% der angewandten Manna.

Der wässerige Auszug reagierte neutral, gab mit Eisenchlorid keine Färbung, enthielt also keinen Gerbstoff.

Mit basischem Bleiacetat entstand sowohl aus neutraler, als aus ammoniakalischer Lösung eine Fällung, was auf Pflanzenschleim schließen ließ. Derselbe wurde durch Oxydation mit Salpetersäure in Schleimsäure umgewandelt, die auf bekannte Art und Weise erkannt wurde. Hingegen entstand bei der Oxydation keine Oxalsäure. Es waren also im ganzen nur 6·85% des Tabaschirs in Alkohol und Wasser in Lösung gegangen.

Mit dem in Wasser unlöslichen Rückstand habe ich mich nicht weiter befaßt; ich verweise auf die oben angegebenen Analysen.

Die Zusammensetzung des vorliegenden Tabaschirmusters war also: 4·25% Rohrzucker, 2·6% Schleim, ca. 90% anorganischer Rückstand.

Leider konnte ich mir das zuckerreiche Sekret von der Außenseite der Halme nicht verschaffen. Ich verweise also diesbezüglich auf die Hooper sche Analyse. Es springt sofort in die Augen, daß in beiden Sekreten der Zucker Rohrzucker ist. (Hooper sagt freilich, daß er mit Rohrzucker verwandt, eventuell aber auch identisch sei.) Diese Gemeinsamkeit erlaubt mir folgende Hypothese aufzustellen. Im Innern des Bambushalmes scheidet sich ein Sekret aus, das abgesehen von anderen Bestandteilen Zucker und Kieselsäure enthält. Als kristallinischer Körper dialysiert nun der

Zucker durch die Wandung des Halmes hindurch, während die amorphe Kieselsäure und der Schleim naturgemäß im Halme zurückbleiben. Dieser Prozeß setzt sich kontinuierlich fort, und so wird schließlich an der Außenseite des Halmes eine erhebliche Zuckermenge abgeschieden, im Innern aber eine bedeutende Ansammlung von Kieselsäure stattfinden. Dieser Anschauung scheint zu widersprechen, daß das kieselsäurereiche Sekret im Innern des Halmes so häufig gefunden wird, das zuckerreiche äußere hingegen anscheinend so selten, wenigstens findet sich letzteres Produkt in der Literatur nur sehr selten erwähnt, vermutlich weil das äußere Exsudat der Einwirkung der Atmosphärilien ausgesetzt ist und durch Regen und Tau weggewaschen wird.

Thesen.

Zum Schlusse der Arbeit möchte ich folgende Hauptresultate zusammenfassen:

1. Keine der untersuchten Mannasorten enthält Mannit.

2. Die von Raby aufgefundenen Chirkhestit und Bidenguebinose sind in der Weidenmanna von Salix fragilis, sowie in dem von Cotoneaster nummularia abstammenden Schîr-Khist nicht vorhanden.

3. Zur quantitativen Trennung von Rohrzucker und Traubenzucker ist neben polarimetrischen Methoden nur die Allihnsche Methode verwendbar. Versuche, gravimetrisch die beiden Zucker durch Fällung zu trennen, haben keinen Erfolg gehabt.

4. Die makroskopische und mikroskopische Untersuchung der Mannen ließ, abgesehen von der Trehala, keine größeren Mengen tierischer Reste erkennen, so daß daraus eine Stütze für die Ansicht eines tierischen Ursprunges der Manna, trotz entgegengesetzter Angaben der Literatur, nicht gewonnen werden konnte.

5. Ein chemischer Unterschied zwischen süßen Exsudaten pflanzlichen und tierischen Ursprunges (Honigtau) existiert nicht, da nach den vorliegenden Angaben über die letzteren, dieselben die gleichen Bestandteile enthalten können, wie die ersteren.

6. Obschon Echinops persicus Fisch. zu den Kompositen gehört, also einer Familie, die gewöhnlich keine Stärke enthält, konnten im Gewebe derselben Stärkekörner aufgefunden werden, die sich gegen Jod ebenso verhalten, wie diejenigen der Trehalamanna.

7. Von den untersuchten Mannen lieferte der Schleim durch Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure, mit Ausnahme der Manna von Alhagi Maurorum, welche Oxalsäure lieferte.

Literatur-Nachweise.

1. Andersen, Manna von Eucalyptus dumosa. Canst. Jahresb. 1849, S. 68, nach Journ. f. prakt. Chem. 47, S. 449.
2. Angelus, Pharmacopoea Persica, ex idiomate Pers. in Lat. conversa. Paris 1681, S. 361.
3. Antonius Martyr, De locis sanctis. Ed. Titus Tobler 1863, Kap. 39, S. 41.
4. Apping, Untersuchungen von Trehala Manna. Inaug.-Dissertation. Dorpat 1885.
5. Avicenna, Libri in re medica omnes. Venetiis 1564.
6. Beckmann, Zur Kenntnis des Honigdextrins. Zeitschr. f. Unters. der Nahrungs- u. Genußmittel 1901, S. 1065.
7. Beilstein, Handbuch d. org. Chemie. 3. Aufl. 1893.
8. Berendes, Pharmazie bei den alten Kulturvölkern. Halle 1891.
9. Berthelot, Manna der Israeliten. Compt. rend. 53, S. 583, nach Canst. Jahresb. 1862, I, S. 95.
10. Berthelot, Ueber das Trehalos. Buchners N. Repert. 1858, 7, S. 28, nach Gaz. méd. d. Paris 1857.
11. Berthelot, Manna von Kurdistan. Ann. d. Chim. et d. Phys. 3. sér., t. 67, S. 82.
12. Berthelot, Manna von Sinai. Buchners N. Repert. 1862, 11, S. 63, nach Compt. rend. 53, S. 583.
13. Bibel, II. Moses, Kap. 16, Vers 13 und 31.
14. Brugsch, Hieroglyph. Wörterbuch. VI, S. 606.
15. Brugsch, Reiseberichte aus Aegypten. Leipzig 1885, S. 226.
16. Buchner, Manna der Israeliten. Buchners N. Repert. I, 65, S. 158.
17. Büsgen, Der Honigtau. Jena 1891.
18. Castrey, Manna der Juden. La Nature 1898, nach Jahresb. der Pharm. 1898, S. 147.
19. Christophorus Acosta, Nach der lat. Bearbeitung von Clusius: In „Exoticorum libri X", 1605.
20. Cleghorn, Gewinnung der Manna in Sizilien. Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1870, S. 269.
21. Czapeck, Biochemie der Pflanzen. Jena 1905.
22. Diodorus Siculus, nach Ludwig, Archiv der Pharmazie 1870, 193, S. 32.
23. Dioscorides, Materia medica. Uebersetzt von Berendes 1904.
24. Dragendorff, Heilpflanzen. Stuttgart 1898, S. 476.
25. Ebers, Durch Gosen zum Sinai. Leipzig 1871.
26. Engler-Prantl, Die nat. Pflanzenfamilien. Leipzig 1897.
27. Fischer, Phenylglucosazon. B. B., 17, S. 580.
28. Flückiger, Pharmakognosie des Pflanzenreiches. 3. Aufl. Berlin 1891.
29. Flückiger, Manna von Myopyrum platycarpum. Ap.-Ztg. 1893, S. 39, und Archiv der Pharmazie 1894, S. 311.
30. Flückiger, Lerp Manna von Eucalyptus dumosa. Jahresb. d. Pharm. 1868, S. 124, und 1869, S. 114.
31. Flückiger, Notiz über die Eichenmanna von Kurdistan. Archiv der Pharmazie 1872, S. 159.
32. Flückiger, Frankfurter Liste. Archiv der Pharmazie 1873. S. 18.
33. Fürth, Vergl. chem. Physiologie der niederen Tiere. Jena 1903. Honigtau, S. 419.
34. Galenus, Claudii Galeni opera omnia. Ed. Kühn 1821—33.
35. Garzia da Orta, nach der lat. Bearbeitung von Clusius: In „Exoticorum libri X", 1605.
36. Gentele, Bestimmung von Rohrzucker neben Traubenzucker. Jahresber. über die Fortschritte der Chem. nach Beilstein, I, S. 104.
37. Guibourt, Histoire des Drogues simples. Paris 1876. t. IV, Trehala, S. 214.

38. Guibourt, Ueber Trehala, Gaz. méd. de Paris 1858, nach Buchners N. Repert., 1858, 7, S. 413.
39. Hanbury, Science Papers. London 1876, S. 159.
40. Hanbury, Ueber zwei tierische Produkte Persiens. Buchners N. Repert. 1859, 8, S. 535.
41. Hanbury, Geschichtliches über Manna in Sicilien. Canst. Jahresb. 1869, S. 84, und Science Papers. 1869.
42. Hanbury, Manna an der internat. Ausstellung London. Science Papers 1862, S. 287, und Buchners N. Repert. 1862, 11, S. 445.
43. Hanbury, Histor. über Manna. Buchners N. Repert. 1870, 19, S. 98.
44. Hartwich, Neue Arzneidrogen aus dem Pflanzenreiche. Berlin 1897, S. 146.
45. Hartwich und Hakanson, Ueber Glyceria fluitans. Zeitschr. für Nahrungs- und Genußm., X, S. 474.
46. Haussknecht, Mannasorten des Orients. Archiv der Pharmazie 1870, 192, S. 244.
47. Heyd, Geschichte des Levantehandels im Mittelalter. Stuttgart 1879, 2, S. 615.
48. Hubbart, Eichenmanna. Buchners N. Repert., II, 50, S. 198.
49. Hooper, Chem. Notizen über Manna. Pharm. Journ. et Trans. 1891, S. 423, nach Jahresber. d. Pharm. 1891.
49A. Hooper, Manna von Bambusaceen (Tabashir). Pharm Journ. et Trans. 1900, S. 640, nach Jahresber. d. Pharm. 1900, S. 67.
50. Ibn Baithâr, Zusammenstellung über die Kräfte der bekannten einfachen und zusammengesetzten Heil- und Nahrungsmittel, übersetzt aus dem Arabischen von Sontheimer. Stuttgart 1840.
51. Ince, Tabaschir. Pharm. Journ. et Trans. 1896, S. 141, nach Jahresbericht d. Pharm. 1896, S. 111.
52. Index Kewensis plantarum Phanerogamarum. Oxford 1893.
53. Johnston, Manna von Eucalyptus mannifera. Chem. Gaz. 1843 und Jahresb. d. Pharm. 1849, S. 68.
54. König, Chemie der menschl. Nahrungs- und Genußmittel. Berlin 1904, 4. Aufl. I, S. 929.
55. Kotschy, Eichen Europas und des Orients. 1862.
56. Landerer, Ueber verschiedene Mannasorten. Archiv der Pharmazie 1854, 177, S. 153.
57. Landerer, Alhagi Maurorum. Archiv der Pharmazie 1854, 177, S. 155, und Buchners N. Repert. II, 27, S. 371.
58. Langenbach, Kultur der Mannaesche in Sicilien. Canst. Jahresbericht 1872. S. 137.
59. Lippmann, Chemie der Zuckerarten. Braunschweig 1904, 3. Auflage.
60. Lloyd, Kalifornische Manna. Ber. d. Deutsch. pharm. Gesellschaft 1897, nach Canst. Jahresb. 1897, S. 112.
61. Loret, Receuil des traveaux relatifs à la philologie et l'archéologie égyptienne 16, S. 158.
62. Ludwig, Bestandteile einiger Mannasorten des Orients. Archiv der Pharmazie 1870, 193, S. 32.
63. Megenberg, Konrad v., Buch der Natur. Herausgegeben von Dr. Pfeifer, Stuttgart 1861, S. 90.
64. Mesue der Jüngere, Antidotarium medicamentorum compos. nach Berendes. II, S. 144.
65. Meunier, Isolierung des Mannites durch Benzaldehyd. B. B. 22, 2, S. 8.
66. Meyer Arth., Untersuchungen über die Stärkekörner. Jena 1895.
67. Meyer Arth., Ueber Stärkekörner, die sich mit Jod rot färben. Ber. der Deutsch. bot. Gesellschaft 1886, S. 337.
68. Molisch, Bestimmung von Rohrzucker neben Traubenzucker. Monatshefte für Chemie. 7, S. 198.
69. Mueller, Eucalyptographia, a descriptive Atlas of Eucalypts of Australia. Melbourne 1897.

70. Mundy, Eucalyptusmanna. Buchners N. Repert. 1862, 11, S. 316.
71. Mylius, Blaue Jodstärke. Hoppe-Seylers Zeitschr. f. physiologische Chemie. 11, S. 306.
72. Mylius, Jodstärke. B. B. 28, S. 385.
73. Orlow, Alhagimanna. Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft nach Beilstein, 1. Erg.-Bd., S. 583.
74. O' Rorke, Mannaflechte. Canst. Jahresb. 1860, 1, S. 45, nach Journ. de Pharm. et de Chim. 37, S. 412.
75. Passmore, Manna von Eucalyptus Gunnii. Pharm. Journ. et Trans. 1891, S. 717.
76. Paulus Aegineta, Medicinae totius Enchiridion, Basilea 1546, S. 604.
77. Peligot, Schmelzpunkt von Rohrzucker. Ann. d. Chim. et de Phys. 3. sér. t. 67, S. 113.
78. Pereira, Elements of materia medica. London 1840, 2, S. 928.
79. Pharmacographia Indica, A history of the principal drugs of India, by Dymok, Warden & Hooper, London 1893.
80. Plinius, Historia naturalis. Uebersetzt von Wittstein.
81. Polak, Persien, das Land und seine Bewohner. Leipzig 1865.
82. Poleck, Ueber Bambusa arundinacea. Zeitschr. d. Allgem. österr. Apotheker-Vereines 1887, S. 139, und Pharm. Zentralh. 1886, S. 509.
83. Prospero Alpini, De Medicina Aegyptiorum. Venetiis 1591, S. 125 a.
84. Raby, Chirkhest und Bidenguebin. Pharm. Journ. et Trans. 19, S. 993.
85. Raumer, Zusammensetzung des Honigtaus. Zeitschr. f. analytische Chemie 1894, S. 397.
86. Rauwolff, Beschreibung der Raiss, . . . so er . . . in die Morgenländer . . . vollbracht. Augspurg 1583.
87. Rhazes, Liber medicinalis Almansoris, nach Berendes II, S. 126.
88. Rost van Tonningen, Tabaschir. Jahresber. d. Chemie 1860, S. 531.
89. Salmasius Claudius, Plinianae Exercitationes in C. Jul. Solini Polyhistoria, . . . nec non de manna et saccharo. Ultrajecti 1689.
90. Schaer, Kalifornische Manna. Ber. d. Deutsch. pharm. Gesellschaft 1897, nach Jahresber. d. Pharm. 1897, S. 111.
91. Schindler, Reisen im nördlichen Persien. Nach Flückiger Pharmakognosie des Pflanzenreiches, 3. Aufl., S. 17.
92. Schlimmer, Terminologie Medico-Pharmaceutique, Française-Persane. Teheran 1874.
93. Susrutas, Ayur-Veda ex Sanscritu in Latin. vers. de Dr. Fr. Heßler. Erlangen 1844.
94. Thirk, Mannaregen. Buchners N. Repert. 1845, 43, S. 54.
95. Thomson, Manna von Eucalyptus mannifera. Chem. Gaz. 1843, nach Canst. Jahresber. 1849, S. 68.
96. Tizenhaus, Mannaregen und Himmelsmanna. Buchners N. Repert. 1847. 45, S. 91, und Canst. Jahresber. 1847, S. 123.
97. Transvaal, Naturprodukte der Republik T. Buchners N. Repert. 1866, 15, S. 559.
98. Tristam, Manna, in: Natural History of the bible. London 1880, S. 362.
99. Valerius Cordus, Dispensatorium. Paris 1548.
100. Villiers, Melezitose. Beilstein, I, S. 1071, nach Bulletin de la société chimique de Paris. 27, S. 98.
101. Virey, Manna von Hedysarum Alhagi. Buchners N. Repert. I, 32, S. 201.
102. Winter, Gewichtsanalytische Trennung von Rohrzucker. Glycose und Fructose. Zeitschr. der deutsch. Zuckerindustrie. Bd. 38. S. 783.
103. Winterstein, Trehalose. B. B. 26, 3, S. 3094, 28, 1, S. 167.

104. Winterstein, Zur Kenntnis der Pilzzellulose. Ber. d. Deutsch. bot. Gesellschaft. 11, S. 441.
105. Wright, Eichenmanna aus Kurdistan. Sillimans Amer. Journ. 3, nach Canst. Jahresber. 1847, S. 123.

Nachtrag.

53a. Johnston, Amerikanische Manna. Amer. Journ. of Pharm. 1843, S. 195, nach Canst. Jahresber. 1843, S. 166.
87a. Rischbiet & Tollens, Melitose aus Eucalyptus-Manna. B. B. 18, S. 2615.
90a. Scheibler & Mittelmeier, Ueber die Inversionsprodukte der Melitriose. B. B. 22, S. 1678.

VITA.

Ich, Alfred Ebert von Zürich, wurde am 10. November 1881 geboren. Nach dem Besuche der Primarschule in Zürich, sowie der Kantonsschulen von Zürich und Trogen (Kt. Appenzell a. Rh.) trat ich im Oktober 1901 nach bestandener Aufnahmeprüfung in die chemisch-technische Abteilung des eidgenössischen Polytechnikums ein. Ich absolvierte dieselbe und erwarb im Frühjahr 1905 das Abgangszeugnis. Im Sommersemester 1905 begann ich bei Professor Hartwich in Zürich meine Doktorarbeit, die im Wintersemester 1905/06 beendigt wurde. Sommersemester 1906 absolvierte ich die Artillerie-Offiziersschule in Thun und Zürich und bezog mit dem Wintersemester 1906 die Universität Basel, woselbst ich an der philosophischen Fakultät immatrikuliert war.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren:

in Zürich: Affolter, Bamberger, Barbieri, Constam, Gnehm, Grubenmann, Guilland, Hartwich, Keller, Lunge, Roth, Rudio, Schellenberg, Schröter, Seippel, Stiefel †, Treadwell, Vetter, A. Weber und Weiß;

in Basel: H. Rupe, C. Schmidt, R. Nietzki und H. Preiswerk.

Allen diesen Herren meinen verbindlichsten Dank.